mas deve fazer notar-se que o caso mais corrente é o da precipitação dum hidróxido.

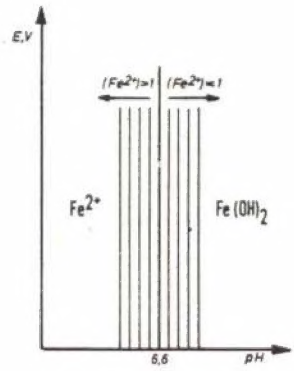


Fig. 3 Representação de equilíbrios químicos dependentes do pH.

Na Fig. 3 representa-se a família de linhas correspondente ao equilíbrio $Fe(OH)_2/Fe^{2+}$. Estas linhas dividem o plano E-pH em duas regiões: a de estabilidade termodinâmica dos iões Fe^{2+} e a de estabilidade termodinâmica do hidróxido $Fe(OH)_2$. A precipitação deste é tanto maior quanto mais elevado for o pH.

Como é óbvio, **as reacções químicas independentes** do **pH** não podem ser representadas num diagrama E-pH.

Representando da maneira descrita acima, num mesmo diagrama potencial-pH, as condições de equilíbrio de todas as reacções químicas e electroquímicas susceptíveis de se verificarem num determinado sistema, obter-se-á um emaranhamento de linhas e de famílias de linhas que representará de maneira sintética o conjunto dessas condições de equilíbrio. Tal diagrama de equilíbrios electroquímicos permite representar as condições de estabilidade ou instabilidade de cada um dos constituintes considerados, e isso, em princípio, seja qual for a complexidade do sistema em estudo. A este propósito veja-se a Fig. 4 onde

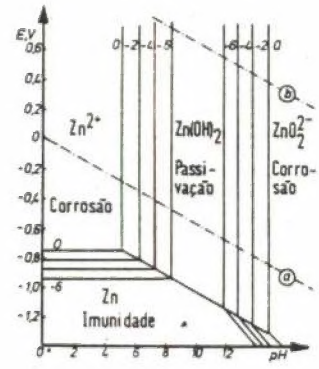


Fig. 4 Diagrama do sistema $Zn-H_2O$, a 25°C.

se representa um diagrama muito simples do sistema zinco-água considerando apenas as espécies químicas Zn, Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$ e ZnO_2^{2-}. Como se vê nesta figura, verifica-se que o diagrama contém três zonas distintas: uma zona de equilíbrio do metal com os seus iões Zn^{2+}; uma segunda zona correspondente ao equilíbrio do metal com o seu hidróxido $Zn(OH)_2$ e na qual a tensão do metal varia com o pH duma maneira independente da natureza do hidróxido; finalmente, uma terceira zona de equilíbrio entre o metal e o seu complexo solúvel ZnO_2^{2-}. Quer dizer: o zinco comporta-se como um redutor tanto mais enérgico quanto mais alto for o pH do meio com o qual está em contacto e esta conclusão é válida para a maioria dos metais.

A propósito da influência da água nos equilíbrios E-pH, refira-se desde já que nos diagramas de equilíbrio electroquímicos, é vantajoso indicar a provável estabilidade dos diversos constituintes em presença da água e por conseguinte há que sobrepôr ao diagrama do tipo metal-água o diagrama da água pura (a 25° C e a 1 atmosfera). Na secção que se segue, iremos estabelecer e analisar o diagrama da água pura após o que ficaremos dotados de ferramenta suficiente para poder estudar mais pormenorizadamente um diagrama de equilíbrio dum sistema metal-solução.

Resta-nos a concluir esta secção, fazer uma breve referência ao cálculo das constantes E° e K e colectâneas onde parte delas se encontram tabeladas.

Cálculo de constantes-Tabelas

O uso prático das equações caracterizantes dos equilíbrios que se representam nos diagramas E-pH implica o conhecimento das constantes E° e K.

Quanto ao valor de E°, as relações:

$$E^\circ = -\Delta G^\circ/nF \quad e \quad E^\circ = (RT \ln K)/nF$$

mostram que pode ser obtido ou a partir de dados energéticos, ou à custa de dados de equilíbrio.

No primeiro caso, o cálculo de E° pode fazer-se, dadas as propriedades aditivas dos potenciais termodinâmicos, a partir das energias úteis de formação (energias parciais molares) de cada constituinte referidos ao mesmo estado-padrão. Porque este estado se refere habitualmente a concentrações ou a pressões unitárias, aqueles valores confundem-se com os potenciais químicos dos constituintes na mesma base.

Assim, a energia global do sistema poderá calcular-se por uma relação da forma:

$$\Delta G^\circ = \sum_\alpha \sum_k \nu'^\alpha_k \mu'^\circ_{k\alpha} - \sum_\alpha \sum_k \nu^\alpha_k \mu^\circ_{k\alpha}$$

ΔG° pode ser calculado ainda por dados termoquímicos uma vez conhecidos ΔH° e ΔS°, pois

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Igualmente se pode calcular K pela relação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Em muitos casos os valores de E° e K encontram-se já em tabelas; o mesmo acontece com os potenciais químicos padrão.

As actuais melhores colectâneas destes valores, por mais completas e pela confiança que merece os seus autores são:

— Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Série 3, U.S.A. Bureau of Standards, Washington, 1954-56.
— The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution, W. M. Latimer, 2.ª ed., Prentice Hall, New York, 1961.
— Oxidation Potentials, W. M. Latimer, Prentice-Hall, New York, 1952.
— Mettallurgical Thermochemistry, O. Kubaschewski, E. LL. Evans e C. B. Alcock, Pergamon Press, London, 1967.
— Stability Constants, L. G. Sillén, The Chemical Society, London, 1964.
— Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy, XIII High Temperature Heat Content, Heat Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds, ed. K. K. Kelley, U.S. Bur. Mines Bull., 584, Washington, 1960.
— JANAF Thermochemical Tables, Advanced Research Projects Agency Program, U.S. Air Force Contract n.º AF 33(616)-6149.
— Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25° C, A. de Bethune e N. A. Suendenman Loud, Hampel, Skokie, Illinois, 1964.
— Atlas d'Équilibres Électrochimiques à 25° C, M. Pourbaix, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO ELECTROQUÍMICO DA ÁGUA

Sendo a água um dos constituintes principais dos sistemas metal-solução aquosa é de toda a conveniência estabelecer e analisar o diagrama de equilíbrio electroquímico da água, antes de proceder ao estudo dum diagrama do tipo metal-água.

A presença da água num sistema metal-solução aquosa tem consequências muito variadas em virtude das suas diversas propriedades físico-químicas que lhe permitem actuar, entre outras, das seguintes maneiras:

a) Como sistema ácido-base;
b) Como sistema de oxidação-redução embora lento;
c) Como solvente propriamente dito presidindo às dissoluções iónicas e ainda pela sua acção polar de hidratação.

A sua acção mais enérgica é a primeira e deve-se ao facto de ser um solvente antiprótico, isto é, tanto é dador como aceitante de hidrogeniões. Devido a esta dupla acção os iões da água estão sempre presentes num meio aquoso e dadas as propriedades que lhes são peculiares, têm acção preponderante sobre os estados de equilíbrio das diversas formas sólidas ou dissolvidas.

Quanto à acção óxido-redutora da água pode dizer-se que é menos enérgica do que a sua acção ácido-base, embora este termo nada represente de quantitativo nem seja possível comparar acções tão diversas; deverá antes dizer-se talvez, mais restrita. Apesar de tudo, a acção óxido-redutora da água poderá também influenciar a estabilidade de certos constituintes de alguns sistemas, acção da qual resulta a decomposição da própria água.

Convém pois ao estudar um meio aquoso, não só atender às influências possíveis da água, como fazê-lo de modo a poder avaliar quantitativamente essas influências. Daqui a importância do pH das soluções, como dos potenciais de oxidação-redução da própria água.

A fim de analisar a acção da água sob o ponto de vista ácido-base considere-se então o equilíbrio de dissociação existente entre a água e os seus iões H^+ e OH^-, o qual nos é extremamente familiar:

$$H_2O = OH^- + H^+$$

A 25° C, a condição de equilíbrio para esta reacção escreve-se:

$$\log (H^+)(OH^-) = \log K = -\frac{\mu^o_{H^+} + \mu^o_{OH^-} - \mu^o_{H2O}}{1363}$$

e como $\mu^o_{H^+} = 0$, $\mu^o_{OH^-} = -37595$ cal e $\mu^o_{H2O} = -56690$ cal [2], resulta $\log K = -14{,}00$ ou $\log (H^+) + \log (OH^-) = -14{,}00$.

Visto que $pH = -\log (H^+)$ tem-se, para

$pH = 7{,}00$	$(H^+) = (OH^-)$	soluções neutras
$pH < 7{,}00$	$(H^+) > (OH^-)$	soluções ácidas
$pH > 7{,}00$	$(H^+) < (OH^-)$	soluções alcalinas

A linha vertical de $pH = 7{,}00$ traçada na Fig. 5 separa portanto o domínio onde há predomínio de hidrogeniões em relação aos iões OH^- (soluções ácidas) do domínio onde há predominância de iões OH^- em relação aos iões H^+ (soluções alcalinas).

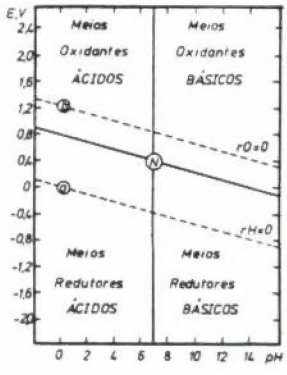


Fig. 5 Meios ácidos, alcalinos, oxidantes e redutores.

É também sabido que a água e seus constituintes iónicos pode ser reduzida (com libertação de hidrogénio) ou oxidada (caso em que a reacção é acompanhada pela libertação de oxigénio), de acordo com as equações:

$2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2$
redução em meio ácido (a)
$2\,H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$
redução em meio alcalino (a)
$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4e$
oxidação (b)

Isto conduz às seguintes condições de equilíbrio:

Reacção $2H^+ + 2e = H_2$

$$E_a = 0{,}0 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0295 \log p_{H_2}$$
$$= 0{,}0 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0295\ rH, \text{ com } rH = -\log p_{H_2}.$$

Reacção $O_2 + 4\,H^+ + 4e = 2\,H_2O$

$$E_b = 1{,}229 - 0{,}0591\ pH + 0{,}0147 \log p_{O_2}$$
$$= 1{,}229 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0147\ rO, \text{ com } rO = -\log p_{O_2}.$$

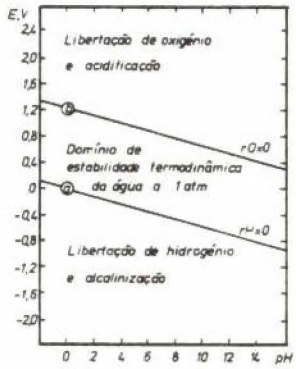


Fig. 6 Domínio de estabilidade termodinâmica da água à pressão de 1 atm, a 25°C.

As linhas paralelas **a** e **b** de declive −0,0591, traçadas na Fig. 6, representam as duas condições de equilíbrio para as reacções (a) e (b), com $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ atmosfera, ou, o que é equivalente, com $rH = rO = 0$. Entre estas linhas, as pressões de equilíbrio em hidrogénio e em oxigénio são ambas inferiores a 1 atmosfera; a região entre estas duas linhas é portanto o domínio da estabilidade termodinâmica da água à pressão de 1 atmosfera. Abaixo da linha **a** correspondente ao $p_{H_2} = 1$ atm. a água sob uma pressão de hidrogénio de 1 atm. tenderá a decompôr-se por redução segundo a reacção $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Acima da linha **b** correspondente ao $p_{O_2} = 1$ atm., a água sob uma pressão de oxigénio de 1 atm. tenderá a decompôr-se por oxidação segundo a reacção $2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4e$.

Ora, da mesma maneira que a água se pode dissociar em iões H^+ e OH^- segundo a reacção $H_2O = OH^- + H^+$ e é considerada como neutra no ponto de vista ácido-base se $(H^+) = (OH^-)$, a água pode decompôr-se em hidrogénio e oxigénio gasoso segundo a reacção:

$$2\,H_2O = O_2 + 2\,H_2$$

e pode ser considerada como neutra sob o ponto de vista da oxidação-redução quando $p_{H_2} = 2p_{O_2}$, quer dizer

$$\log p_{H_2} = \log p_{O_2} + \log 2 = \log p_{O_2} + 0{,}30$$

ou se $rH = rO - 0{,}30$.

Se se combina esta relação com as relações E_a e E_b obtém-se, como condição de neutralidade da água sob o ponto de vista da oxidação-redução, a 25° C: $rH = 27{,}56$ e $rO = 27{,}86$.
Combinando estes valores com a relação $pH = 7{,}00$ que exprime a neutralidade de uma solução aquosa sob o ponto de vista ácido-básico, obtêm-se as características seguintes para a condição de neutralidade absoluta de uma solução aquosa diluída a 25° C (ponto N, Fig. 5):

$$pH = 7{,}00$$
$$rH = 27{,}56$$
$$rO = 27{,}86$$
$$E = +0{,}40\ V$$

Estas características de neutralidade permitem dividir um diagrama tensão-pH nas quatro regiões representadas na Fig. 5. Esta divisão de M. Pourbaix [2] em meios oxidantes ou redutores e ácidos ou básicos segundo os valores de pH e do potencial de oxidação correspondente, é, sob o ponto de vista de coordenação e classificação lógica, muito interessante; tem também ainda interesse prático no caso dos sistemas químicos em que participam oxidantes ou redutores enérgicos, e ainda mesmo no caso dos sistemas electroquímicos embora as sobretensões possam fazer alterar, frequentemente, a ordem por que se dão certas descargas.

EMPREGO E LIMITAÇÕES DOS DIAGRAMAS

Aplicações em Corrosão

Os metais com maior interesse económico, tais como o ferro, o zinco e o alumínio, pertencem, como se pode ver na Série Electroquímica dos Elementos, à categoria dos metais «não nobres». A transformação desses metais em iões, seguida pela formação dum

sal ou dum óxido, efectua-se quase sempre com libertação de energia, isto é, trata-se de metais que se dissolvem espontaneamente em certas condições favoráveis, que são usuais na prática corrente (presença de humidade, acesso ao oxigénio atmosférico).

Para obter uma visão de conjunto tão completa quanto possível das reacções de interfase que são termodinamicamente exequíveis num caso particular determinado, os diagramas de equilíbrios electroquímicos são extremamente úteis. Estes diagramas permitem prever, como já acima se disse, o que pode acontecer a um eléctrodo do tipo metal-solução caracterizado por determinados potencial e pH.

Seja qual fôr o metal, admite-se geralmente que um metal é incorroível quando, mergulhado numa solução aquosa inicialmente isenta desse metal, a quantidade desse metal que a solução pode dissolver, em condições de equilíbrio termodinâmico, não ultrapassa 10^{-6} átomo-grama/litro (ou seja 0,06 mg/l para o Fe; 0,03 mg/l para o Al e 0,2 mg/l para o Pb).

Por conseguinte, nos diagramas tensão-pH, as linhas que correspondem a uma solubilidade de 10^{-6} átomo-grama/litro (isto é, as linhas de equisolubilidade de cota -6) separam os domínios de corrosão e de não corrosão. Neste último domínio, há ainda que distinguir entre a imunidade (ou protecção catódica) que corresponde ao domínio de estabilidade do metal, e a passivação que corresponde a uma região em que o metal não é estável mas está recoberto por um óxido, hidróxido, hidrido ou sal.

No estado de imunidade o metal é absolutamente incorroível porque a reacção de corrosão é energeticamente impossível; por conseguinte, o metal é a forma sólida estável.

No estado de passivação, o metal, embora não se encontrando em condições de imunidade, deixa de apresentar as propriedades de superfície correspondentes ao estado metálico solúvel; a forma estável é agora um óxido (ou hidróxido, ou sal sólido) insolúvel. Se este depósito que recobre o metal é aderente e não poroso, o metal não sofrerá praticamente corrosão dizendo-se que está num estado de passividade; se o depósito é poroso pouca protecção confere ao metal, isto é, a passivação não implica forçosamente a ausência de corrosão.

No caso particular do ferro, por exemplo, o óxido que se forma por passivação é, em geral, não poroso e protector no caso das soluções isentas de cloretos e não protector quando em presença de soluções com cloretos; então, no 1.º caso o óxido «passiva» o metal, eliminando praticamente a sua corrosão, enquanto que no 2.º caso o metal fica «passivado» mas a sua corrosão é apenas minimizada.

Na Fig. 4 estão representadas as condições teóricas de corrosão, imunidade ou passivação do zinco. O estado de imunidade corresponde à zona delimitada superiormente pelas rectas representativas dos equilíbrios entre o Zn e os iões Zn^{2+}, o Zn e o seu hidróxido $Zn(OH)_2$ e o Zn e os iões ZnO_2^{2-}. O estado de passivação corresponde à zona delimitada lateralmente pelas rectas representativas dos equilíbrios entre os Zn^{2+} e o $Zn(OH)_2$ e o $Zn(OH)_2$ e os iões ZnO_2^{2-}, e inferiormente pela recta representativa do equilíbrio entre o Zn e o $Zn(OH)_2$. Finalmente o domínio de corrosão abarca duas regiões: as de estabilidade termodinâmica dos iões simples e complexos Zn^{2+} e ZnO_2^{2-}, respectivamente. Nesta figura **a** e **b** representam as rectas limites inferior e superior, respectivamente, do domínio de estabilidade da água. Vê-se, pois, que o zinco é um metal não nobre uma vez que as linhas de equilíbrio Zn/Zn^{2+} se situam fora do domínio de estabilidade da água. Ensaios experimentais conduzidos com o zinco ajustam-se à interpretação permitida pelo diagrama.

Duma maneira geral, os metais que resistem à água pura, a cerca de 25° C, são aqueles para os quais os diagramas potencial-pH correspondentes são tais que as rectas pH = 7 só atravessam os seus domínios de imunidade ou de passivação aos potenciais compreendidos entre $-0{,}8$ e $+0{,}7$ V (relativamente ao eléctrodo padrão de hidrogénio), potenciais que são os únicos possíveis nas condições normais de utilização dos metais de construção, pois que noutras condições verifica-se a decomposição da água com os efeitos consequentes. Estes metais são, para além dos seis do grupo da platina, os treze seguintes: berílio, alumínio, gálio, índio, estanho, prata, ouro, titânio, zircónio, háfnio, nióbio, tântalo e crómio. No caso do estanho e do titânio há possibilidade de corrosão a potenciais de eléctrodo muito baixos, pelo que convém evitar acções redutoras e assegurar um bom polimento da superfície desses metais.

Aplicação em Electrodeposição Metálica

Os diagramas potencial-pH permitem-nos obter uma ideia sobre as possibilidades de deposição catódica eficiente de um metal a partir duma solução dos seus iões. Para que o problema da libertação simultânea do hidrogénio não assuma proporções demasiadas (originando depósitos metálicos pouco aderentes e conduzindo à precipitação de óxidos ou hidróxidos na interfase cátodo-solução) é preciso, em princípio, que o domínio de estabilidade do metal caia dentro do domínio de estabilidade da água, e isto numa gama de pH em que os iões metálicos possam existir em concentração elevada na solução. Quando tal não acontece, a electrodeposição metálica só se fará convenientemente se a sobretensão associada à libertação do hidrogénio sobre o metal for elevada e a sobretensão associada à descarga dos iões metálicos sobre o metal for desprezável. Há portanto, neste caso, interesse em trabalhar em condições de electrólise tais que os potenciais reversíveis

(ou de Nernst) dos sistemas M^{z+}/M e $H^+/H_2(M)$ sejam aproximadamente iguais. Repare-se que uma deposição em meio fortemente ácido tem o inconveniente da codescarga do hidrogénio e numa deposição em meio ligeiramente ácido corremos o risco de deparar com a precipitação de um hidróxido sobre o cátodo. A vantagem das soluções alcalinas é pois aparente sendo os depósitos metálicos obtidos nestes meios, em geral, de muito má qualidade.

Os diagramas potencial-pH também nos auxiliam na questão da deposição de um metal sobre outro (metal-base) a partir duma solução que contém iões do metal a descarregar. Suponhamos, por exemplo, que pretendemos cobrear o ferro. O cobre pode ser depositado catodicamente em meio ácido, originando um depósito metálico desde que o pH não ultrapasse o valor de 2,5 e o potencial catódico seja igual a cerca de 0,1 V para que não se atinja o potencial de descarga do hidrogénio [3]. Acontece que nestes meios, o ferro corrói-se a potenciais superiores a cerca de −0,7 V, isto é, em banhos ácidos os iões Cu^{2+} promovem a dissolução do Fe, pelo que são de rejeitar. Recorre-se então a banhos cianetados alcalinos (de pH 11 a 12) que permitem cobrear o ferro devido, não só às características alcalinas desses banhos, mas ao facto de que a presença do cianeto tem por efeito estender consideravelmente até aos potenciais vizinhos de −1 V (aos quais o Fe já se não corrói), o domínio de corrosão do cobre, por causa da formação de complexos cuprosos. Aproveita-se para informar que os aniões, como os cianetiões, que formam complexos solúveis tendem a aumentar as zonas de corrosão, enquanto que os aniões, como os sulfatiões, que formam compostos insolúveis tendem a ampliar a zona de passivação.

Tal como quando falámos do emprego dos diagramas E-pH em corrosão, também agora se vê, a propósito do seu uso na electrodeposição dos metais, que é conveniente recorrer ao diagrama da água pura para melhor compreender o alcance das afirmações feitas acima. Fica pois mais que justificada a necessidade de sobrepôr a diagramas de sistemas $M\text{-}H_2O$ o da água pura.

Limitações dos diagramas

Os diagramas de equilíbrios electroquímicos dos metais constituem uma forma eficiente de representação de dados termodinâmicos característicos dos sistemas de corrosão. Contudo, apresentam certas limitações que devemos ter presente sempre que a eles recorramos; assim:

1. Dizem apenas respeito ao comportamento de metais puros (por exemplo, ferro puro), na presença de soluções isentas de substâncias capazes de formar complexos solúveis (cianetos) ou sais insolúveis (fosfatos) com esses metais. Não se aplicam portanto às ligas metálicas.
2. Os diagramas teóricos de «corrosão-imunidade-passivação» que se podem deduzir dos diagramas de equilíbrios electroquímicos, apoiados em certas hipóteses de base, aplicam-se apenas aos sistemas e condições para os quais se constuíram esses diagramas de equilíbrios.
3. Pressupõem que todas as reacções repesentadas no diagrama são reversíveis e rápidas. Ora, na prática, as reacções entre o metal e os seus iões ou entre estes e os óxidos ou hidróxidos do metal, por exemplo, são, em geral, irreversíveis, encontrando-se afastadas do seu estado de equilíbrio.
4. Requerem o conhecimento das actividades individuais mas como, na prática, estas são desconhecidas, substituem-nas nos cálculos por concentrações.
5. Não nos informam acerca da cinética dos processos (velocidade de corrosão), visto que são diagramas termodinâmicos, ideais.
6. Aplicam o termo passivação às zonas de estabilidade dos óxidos e hidróxidos, independentemente das suas propriedades protectoras.
7. Identificam o pH à superfície do metal com o pH no seio da solução. Acontece que o pH que se costuma medir (pH do conjunto ou pH da solução) é normalmente diferente do pH na vizinhança do metal (pH da fracção da solução que está em contacto directo com a superfície — ou com a fracção da superfície — do metal examinado) e, além disso, há também uma variação local do pH na superfície metálica sendo este mais baixo nas áreas anódicas (zonas onde se forma um óxido ou hidróxido, como é o caso da ferrugem) e mais alto nas áreas catódicas (zonas onde o oxigénio dissolvido se reduz, por exemplo).

A propósito da limitação acabada de apontar, é interessante referir que as variações locais do pH, as quais se manifestam essencialmente aquando da ocorrência de corrosões localizadas, motivaram uma aparente discrepância entre os fenómenos observados e os previstos pelos diagramas E-pH, o que dificultou os estudos tendentes a estabelecer os mecanismos da corrosão tipo pitting e de certas formas de corrosão sob tensão. Efecivamente a medição de pH junto aos metais onde esses fenómenos ocorriam conduziu a valores de pH superiores a 8, isto é, de acordo com os diagramas correspondentes estar-se-ia em zonas de passivação sendo difícil explicar a dissolução que necessariamente teria de ocorrer nos pits e outros locais de dissolução à superfície do metal. A divergência explicou-se só recentemente [4], quando foi

possível medir os pH dentro dos pits e outras cavernas (ou fendas) e observar que, de facto, podem verificar-se variações locais da ordem de 5 unidades de pH (Fig. 7); assim, Brown e outros [5] determinaram o pH de uma solução exsudada de uma fissura propagando-se num aço imerso numa solução neutra de NaCl e verificaram que o pH junto ao metal era de 6,5 e no interior da fissura foi decrescendo, com a sua propagação, para cerca de 3.

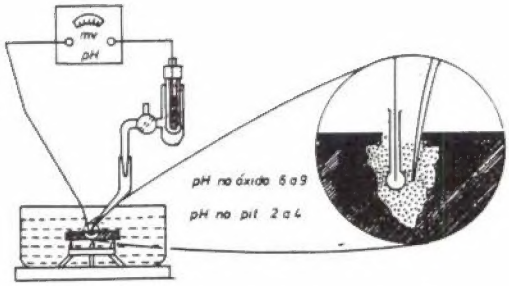


Fig. 7 Arranjo para a medição do pH no interior de um pit artificial.

DIAGRAMAS DE SISTEMAS DO TIPO METAL-ÁGUA

Baseando-nos em tudo o que atrás dissemos, utilizando os dados quantitativos mencionados, contentar-nos-emos agora com o estabelecimento e a análise do diagrama do sistema ferro-solução aquosa, em que o pH varia graças à presença dum ácido cujo anião se supõe não exercer qualquer efeito complexante sobre os iões em solução, nem participar na formação de nenhum dos constituintes sólidos postos em jogo.

Estabelecimento do diagrama

Para estabelecer um diagrama E-pH é útil proceder como se segue:

a) Estabelece-se um quadro com as fórmulas das espécies químicas que se propõe considerar e os valores dos potenciais químicos padrão μ^o de todas estas espécies.

No caso presente, e para não alongar esta exposição consideram-se apenas os seguintes constituintes principais:

Fórmula da espécie química	μ^o (cal/mole)
Formas sólidas:	
Fe	0
Fe_2O_3	−177100
Fe_3O_4	−242400
Formas dissolvidas:	
Fe^{2+}	−20300
Fe^{3+}	−2530
$HFeO_2^-$	−90627

b) Escrevem-se as equações das diferentes reacções nas quais estes corpos podem tomar parte dois a dois fazendo-se intervir eventualmente a água, os seus iões e a carga eléctrica livre e; seguidamente calculam-se as condições de equilíbrio destas diferentes reacções. No nosso caso, e continuando-nos a limitar às reacções principais, teremos:

1. $2\ Fe^{3+} + 3\ H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+$
2. $Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e = 2\ Fe^{2+} + 3\ H_2O$
3. $Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e = 3\ Fe^{2+} + 4\ H_2O$
4. $Fe^{2+} + 2e = Fe$
5. $3\ Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Fe_3O_4 + H_2O$
6. $Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e = 3Fe + 4H_2O$
7. $Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e = 3HFeO_2^- + H^+$

8. $HFeO_2^- + 3H^+ + 2e = Fe + 2H_2O$
9. $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$

$$\log (Fe^{3+}) = -0{,}72 - 3pH$$
$$E = 0{,}728 - 0{,}1773\ pH - 0{,}0591 \log (Fe^{2+})$$
$$E = 0{,}980 - 0{,}236\ pH - 0{,}0886 \log (Fe^{2+})$$
$$E = -0{,}440 + 0{,}0295 \log (Fe^{2+})$$
$$E = 0{,}221 - 0{,}0591\ pH$$
$$E = -0{,}085 - 0{,}0591\ pH$$
$$E = -1{,}819 + 0{,}0295\ pH - 0{,}0886 \log (HFeO_2^-)$$
$$E = 0{,}493 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295 \log (HFeO_2^-)$$
$$E = 0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})}$$

c) Traçam-se sobre o mesmo diagrama as diferentes linhas e famílias de linhas de que se falou acima obtendo-se um diagrama de conjunto que representa as condições de equilíbrio de todas as reacções consideradas. No caso do sistema $Fe-H_2O$, considerando como constituintes precipitados o Fe_2O_3 e o Fe_3O_4, obtém-se o diagrama representado na Fig. 8. Neste diagrama, as linhas **a** e **b** dizem respeito, como já se viu aquando do estudo do diagrama da água pura, à libertação de hidrogénio e de oxigénio, respectivamente:

a. $2H^+ + 2e = H_2$
b. $O_2 + 4H^+ + 4e = 2\ H_2O$

$$E = -\ 0{,}0591\ pH\ (p_{H_2} = 1\ atm)$$
$$E = 1{,}229 - 0{,}0591\ pH\ (p_{O_2} = 1\ atm)$$

A Fig. 8 representa portanto as circunstâncias de equilíbrio termodinâmico do sistema ferro-água, a

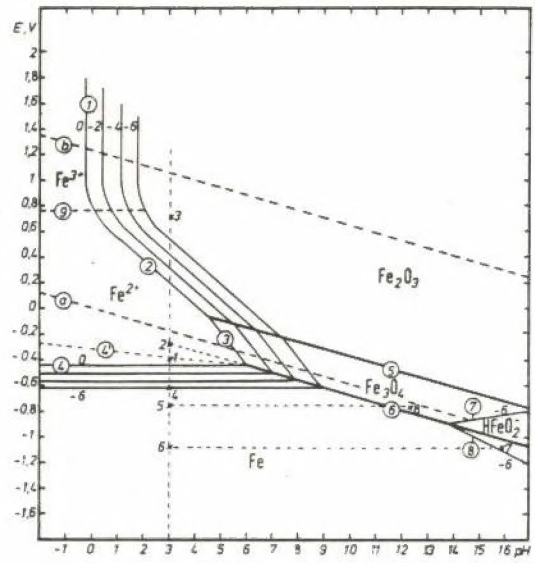
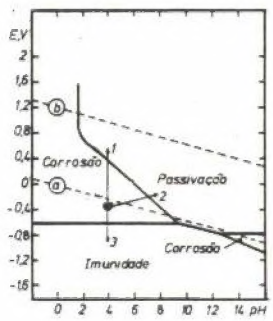


Fig. 8 Diagrama de estabilidade do sistema ferro - água a 25°C.

25° C, na ausência de espécies complexantes e de espécies que formem sais insolúveis com o ferro.

Interpretação do diagrama

O diagrama $Fe-H_2O$ mostra nitidamente que, segundo as condições de pH e de potencial de eléctrodo realizadas, a oxidação do ferro pode conduzir a produtos solúveis (iões ferrosos verdes Fe^{2+}, iões férricos amarelos Fe^{3+}, iões hipoferrosos verdes $HFeO_2^-$) ou produtos insolúveis (magnetite negra Fe_3O_4, óxido férrico castanho Fe_2O_3, o qual pode ser diversamente hidratado e é o constituinte principal da ferrugem). Uma vez que o ferro se pode corroer em presença de uma solução quando a quantidade de ferro que pode dissolver esta solução é superior a 10^{-6} átomo-grama/litro e, por outro lado, que o ferro pode ser passivado se se puder revestir com um óxido insolúvel (por ex. Fe_2O_3), as linhas que, traçadas na Fig. 8, têm cota -6, dividem o diagrama em zonas de imunidade, de passivação e de corrosão, tal como se representa na Fig. 9, que foi deduzida da Fig. 8 para o caso em que a passivação é devida à presença da película de Fe_2O_3.



1- Protecção anódica
2- Protecção por alcalinização
3- Protecção catódica

Fig. 9 Corrosão, imunidade e passivação do ferro, admitindo uma passivação por um filme de Fe_2O_3.

Corrosão

Como mostra o diagrama, desde que se criem na solução em contacto com o ferro condições para as quais o Fe não seja estável ele dissolver-se-á ou transformar-se-á dando-se o que se chama a corrosão.

Ora verifica-se que o potencial do sistema redox $2H^+ + 2e = H_2$ da água é sempre maior que os potenciais correspondentes à estabilidade do Fe donde se conclui que sempre que o ferro é mergulhado numa solução não contendo oxidantes enérgicos ele pode ser corroído, qualquer que seja o pH dessa solução. A maneira como se efectua essa corrosão é que é diferente conforme o pH da solução. Assim:

Soluções ácidas ($pH \leqslant 5$) — Nestas soluções a reacção directa dos iões H^+ da água com o ferro é termodinamicamente possível, uma vez que o potencial reversível do sistema H^+/H_2 é superior ao do sistema Fe^{2+}/Fe. Por conseguinte, a corrosão dá-se por dissolução do ferro com passagem ao ião Fe^{2+} ($Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$; ponto 1, Fig. 8) e posterior possibilidade de precipitação de Fe_3O_4 para as soluções de maior pH ($3Fe^{2+} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$; ponto 2, Fig. 8).

Soluções fortemente básicas ($pH \geqslant 13{,}5$) — Nestas soluções, uma vez que o ferro é susceptível de ser complexado pelos iões da água, o pH intervém directamente sobre a tensão do metal-solução, a qual decresce com o aumento do pH. Por conseguinte, a corrosão dá-se por dissolução do ferro e formação do ião $HFeO_2^-$ que é estável na água a esses valores de pH ($Fe + 2H_2O \rightarrow HFeO_2^- + 3H^+ + 2e$).

Soluções de pH intermédio — Nestas soluções a corrosão dá-se com precipitação de Fe_3O_4 que rapidamente passa a Fe_2O_3 (passivação). Há pois possibilidade de reacção directa entre os H^+ da solução e o óxido que recobre o metal ($Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e = 3Fe + 4H_2O$). A equação de Nernst correspondente a este equilíbrio, admitindo que ele é reversível, escreve-se: $E = 0{,}085 - 0{,}059\,pH$, isto é, o ferro recoberto pelo seu óxido Fe_3O_4 (ou Fe_2O_3, $Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$) comporta-se de modo análogo a um eléctrodo de hidrogénio: $M/MO/H^+$ ou $M/MO/OH^-$.

Por conseguinte, vê-se que a influência do pH sobre a tensão dum eléctrodo resulta da possibilidade de se darem os três tipos de reacções de corrosão acabados de expôr. No caso do ferro essa influência pode pois indicar-se pelas linhas **4'68** sobre o diagrama da Fig. 8.

Imunidade

A imunidade do ferro metálico será pois conseguida sempre que o potencial do ânodo constituído por esse metal for obrigado a manter-se, por protecção catódica, inferior a $-0{,}62$ V para soluções de pH $< 8{,}9$; inferior a valores de potencial variando lineamente desde $-0{,}62$ a $-0{,}90$ V quando $8{,}9 < \text{pH} < 13{,}6$; e inferior a valores de potencial variando lineamente desde $-0{,}90$ V e segundo a linha **8'** (Fig. 8) para soluções muito alcalinas.

Passivação

A dissolução do ferro pode terminar por um efeito de passivação, como se viu. Esta pode ter várias causas, mas quando se submete o ferro à dissolução anódica, a passivação resulta da formação de uma película fina, que na região de pH onde a passivação é mais fácil (pH ~ 10 a 12), consiste de Fe_3O_4.

No entanto esta passivação é possível num electrólito de menor pH desde que se deixe o sistema evoluir por si. E isto porque a formação de cada vez maior quantidade de iões ferrosos (a que se segue a formação de iões férricos Fe^{3+}) na região anódica, à medida que a densidade de corrente sobe, leva a uma alcalinização do meio devido à libertação de H_2 no cátodo, que se dá de preferência à descarga do Fe. Criam-se assim condições propícias à formação de películas de passivação, particularmente protectoras se formadas pelo óxido $Fe_2O_3\ \gamma$.

Também numa electrólise em meio muito alcalino se pode observar a passivação do metal. De facto nesta região de pH a dissolução do Fe segundo a equação:

$$Fe + 2H_2O \longrightarrow HFeO_2^- + 3H^+ + 2e$$

pode levar a uma acidificação do meio sobretudo se o anólito estiver convenientemente isolado do católito. Esta acidificação, como é evidente a partir do gráfico da Fig. 8, leva à formação da magnetite Fe_3O_4. De qualquer maneira, mesmo sem esse isolamento, a acidificação do meio verifica-se sempre, visto que à formação de três hidrogeniões no ânodo corresponde a descarga de apenas dois, no cátodo.

Verificações experimentais

A fim de verificar e de precisar as conclusões deduzidas do diagrama do Fe $-H_2O$, Pourbaix [3] fez várias experiências, que confirmaram as previsões teóricas. Assim, introduzindo fios de aço em provetas com água ou com diferentes soluções aquosas, ele observou que: — o ferro se corrói na água destilada (pH = 8,1; E = $-0{,}486$ V) com formação de ferrugem castanha; a água da cidade de Bruxelas corrói o ferro (pH = 7,0; E = $-0{,}450$ V); a corrosão é aumentada na presença de ácido sulfúrico (1 g/l) havendo um desenvolvimento de hidrogénio (pH=2,3; E = $-0{,}351$ V); a corrosão é diminuida por adição de um redutor tal como o bisulfito de sódio (1 g/l), sendo nesse caso o metal recoberto de uma camada negra de magnetite (pH = 6,4; E = $-0{,}372$ V); a corrosão pode ser suprimida por adição de cromato de potássio (pH = 8,5; E = $+0{,}235$ V). Noutra série de experiências, Pourbaix introduziu fios de aço, ligados por ligação simples a fios de outros metais, em provetas contendo água de distribuição urbana, e verificou que o par com cobre ou com platina provoca um acréscimo da velocidade de corrosão e o par com zinco ou com magnésio suprime geralmente a corrosão:

Par Fe-Cu: pH = 7,5 E = $-0{,}445$ V $\longrightarrow$
O ferro corrói-se
Par Fe-Pt: pH = 7,5 E = $-0{,}444$ V $\longrightarrow$
O ferro corrói-se
Par Fe-Mg: pH = 7,5 E = $-0{,}910$ V $\longrightarrow$
O ferro não se corrói
Par Fe-Zn: pH = 7,5 E = $-0{,}690$ V $\longrightarrow$
O ferro não se corrói

Assinalemos a finalizar que, de acordo com as considerações feitas a propósito do diagrama do ferro, é possível protegê-lo contra a corrosão por três processos, como se indica na Fig. 9: — ou se desloca o ponto representativo do metal para baixo (protecção catódica), para cima (protecção anódica ou passivação), ou para a direita (protecção por alcalinização). A título exemplificativo, introduzamos uma vareta de ferro numa solução ácida (pH = 3); nesta solução o ferro, em condições de abandono, corrói-se, assumindo uma tensão mista mais alta que a sua tensão reversível (ponto 1, Fig. 8) *. Suponhamos agora que pretendemos proteger catodicamente o ferro, podendo para isso fixar o seu potencial num valor correspondente

* Repare-se que pela mesma razão que o sistema redox $2H^+ + 2e = H_2$ é capaz de elevar a tensão do metal para o ponto 1, também o sistema redox $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ a poderá elevar para um ponto (ponto 3, Fig. 8) algures abaixo da recta limite superior do domínio de estabilidade da água. É por isso que no caso dos sistemas do tipo metal nobre-solução aquosa, em que as linhas de equilíbrio do metal com o seu catião se situam dentro do domínio de estabilidade da água, é conveniente desarejar a solução se se pretende fazer coincidir a tensão efectiva com a que traduz o equilíbrio reversível do metal com os seus iões. O equilíbrio O_2/H_2O não é no entanto relevante, especialmente no caso dos metais comuns em meios ácidos, em virtude da fraca solubilidade do O_2 na solução e porque a corrente de permuta para o equilíbrio O_2/H_2O é muito menor que a corrente de permuta para o equilíbrio H^+/H_2 (no caso do Fe é 10^8 vezes menor).

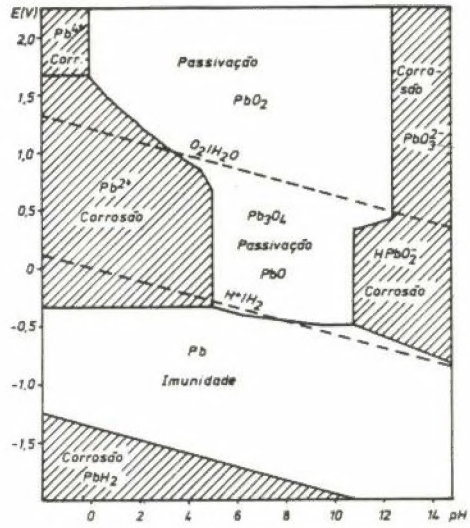


Fig. 10 Diagrama potencial-pH do chumbo

Resistência à corrosão do chumbo em diversos meios

Não se corrói em		Corrói-se em
	Soluções ácidas	
H_2SO_4 < 96%, temp. amb.		H_2SO_4 > 96%, temp. amb.
H_2SO_4 < 80%, 100°C		H_2SO_4 > 70%, fervente
H_3PO_4 comercial (c/ traços de H_2SO_4), H_2CrO_4, H_2SO_3		H_3PO_4 puro, HCl
HF < 60%, temp. amb.		HNO_3 < 80%
		Ácidos orgânicos
	Soluções alcalinas	
pH < 11, NH_4OH < 1%		LiOH, NaOH, KOH, pH > 12
Na_2CO_3, Betão		NH_4OH -> 1%
	Soluções salinas	
Sulfatos, carbonatos, bicarb.		$FeCl_3$, nitratos, acetatos
$NaClO_4$ puro		$NaClO_4$ com NaCl
	Gases	
Cl_2, seco ou húmido, < 100°C		Cl_2 > 100°C
Br_2, seco, temp. ambiente		Br_2, húmido ou a alta temp., HF
SO_2, SO_3, H_2S		

a um dos pontos 4, 5 ou 6 da Fig. 8. É evidente que o potencial a utilizar deveria ser o correspondente ao ponto 4; acontece que na prática é difícil definir com precisão o ponto 4 (coincidente com o potencial de equilíbrio reversível entre o metal e os seus iões), pelo que se deve escolher um ponto ligeiramente abaixo desse (ponto 5). O ponto 6 não deve ser usado, pelas seguintes razões: — a protecção catódica fica mais cara pois há um maior consumo de energia (note-se que o $\Delta E = E_6 - E_1$ é muito maior que o $\Delta E = E_5 - E_1$); a potenciais tão baixos como o E_6 há franca libertação de hidrogénio a qual pode conduzir à fragilização ou empolamento pelo H_2 do ferro com o consequente empobrecimento das suas propriedades mecânicas; o desenvolvimento de hidrogénio pode levar a uma enorme alcalinização da solução que contacta o ferro, evoluindo o sistema do ponto 6 para um ponto 7, isto é, o ferro deixa de estar no seu domínio de imunidade para cair no seu domínio de corrosão. No caso de se fixar o potencial num valor correspondente ao ponto 5, a libertação de hidrogénio também pode deslocar o pH local, mas mesmo que isso aconteça o sistema cairá no seu domínio de passivação (ponto 8, Fig. 8) que, em princípio, assegurará uma protecção perfeita ao metal. Como se vê, a protecção catódica não é isenta de perigos, o mesmo se podendo dizer das outras vias de protecção preconizadas. Este assunto, no entanto, sai do âmbito desta exposição.

CONCLUSÕES

Os diagramas de equilíbrios electroquímicos devem considerar-se principalmente como esquemas que indicam, para diferentes condições de potencial de eléctrodo e de pH, as reacções que são teoricamente possíveis e as reacções que são teoricamente impossíveis. Uma vez que se trata de diagramas termodinâmicos há que usá-los com plena consciência do seu significado e suas condições de validade. Estes diagramas exprimem essencialmente o que é energeticamente possível ou energeticamente impossível; ora, numerosas reacções electroquímicas são irreversíveis, isto é, não se produzem efectivamente (ou só se verificam muito lentamente), embora sejam energeticamente possíveis. Por conseguinte, estes diagramas não indicam necessariamente o que se produz de facto; uma resposta formal e definitiva a este propósito implica estudos experimentais cinéticos, os quais podem consistir, por exemplo, na determinação de curvas de polarização intensiostáticas ou potenciostáticas.

Apesar das suas limitações, os diagramas são muito úteis no estudo de variadíssimos sistemas encarados sob os aspectos mais diversos. Aliás, a sua utilidade recrudesce quando se modificam tendo em atenção o

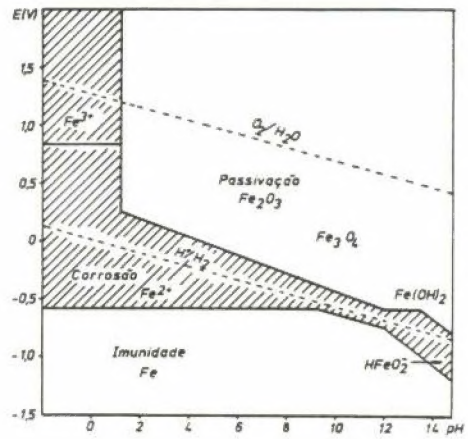


Fig. 11 Diagrama potencial/pH do ferro.

Resistência à corrosão do ferro em diversos meios

Não se corrói em		Corrói-se em
	Soluções ácidas	
H_2CrO_4		Ácidos excepto os mencionados à esquerda
HNO_3 conc.		
H_2SO_4 > 70%		
HF > 70%		
	Soluções alcalinas	
Muitas sol. alcalinas		Álcalis conc. ferventes qdo. sujeito a uma tensão (fragilidade cáustica)
	Soluções salinas	
$KMnO_4$ > 1 g/l		$KMnO_4$ < 1 g/l
H_2O_2 > 3 g/l		H_2O_2 < 3 g/l
K_2CrO_4		Oxidantes, por ex. $FeCl_3$, $CuCl_2$, $NaNO_3$
		Hidrolisantes, ex. $AlCl_3$
	Gases	
Ar < 450°C, Cl_2 < 200°C		Ar > 450°C, Cl_2 > 200°C
SO_2 seco < 300°C		F_2, SO_2 húmido
NH_3 < 500°C, $H_2O_{(g)}$ < 500°C		NH_3 > 500°C, $H_2O_{(g)}$ > 500°C
H_2S < 300°C		H_2S > 300°C

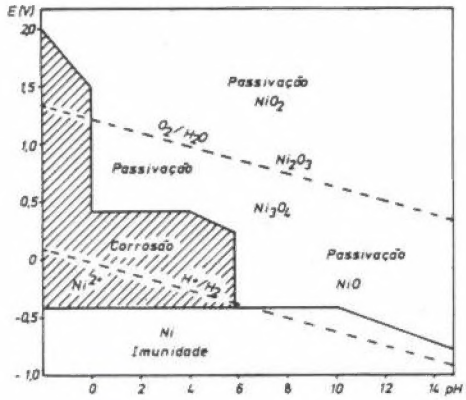


Fig. 12 Diagrama potencial-pH do níquel.

Resistência à corrosão do níquel em diversos meios

Não se corrói em		Corrói-se em
	Soluções ácidas	
Ácidos não oxidantes, diluídos. H_2SO_4, desarejado, <80%, à temp. ambiente. HCl, desarejado, < 15%, à temp. ambiente. HCl, arejado, < 1%, à temp. ambiente. HF, à temp. ambiente. Ácidos orgânicos diluídos desarejados. H_3PO_4 puro, desarejado, à temp. ambiente.		Ácidos oxidantes HNO_3 H_2SO_4 >80% HF, a alta temperatura H_3PO_4 conc. fervente Ácidos orgânicos arejados.
	Soluções alcalinas	
LiOH, NaOH, KOH, a todas as concs. a temps. < que a de ebulição. NH_4OH < 1%		NH_4OH > 1%
	Soluções salinas	
Muitos sais não oxidantes $NaClO_4$, $KMnO_4$ a 25°C		Muitos sais oxidantes ($FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$) e NaClO
	Gases	
Halogéneos e halogenetos de hidrogénio secos, < 200°C. $H_2O(g)$ < 500°C, H_2 < 550°C SO_2 < 400°C, S_2 < 300°C		Halogéneos húmidos e halogenetos de hidrogénio. $H_2O(g)$ > 500°C, Cl_2 > 450°C H_2S > 65°C, NH_3 a alta temp.

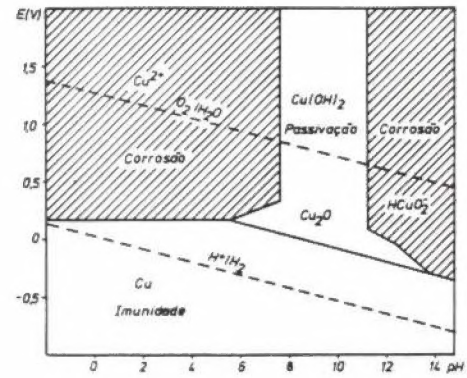


Fig. 14 Diagrama potencial-pH do cobre.

Resistência à corrosão do cobre em diversos meios

Não se corrói em		Corrói-se em
	Soluções ácidas	
Ácidos não oxidantes, desarejados: H_3PO_4 à temp. ambiente HCl < 10%, < 75°C HF < 70%, < 100°C H_2SO_4 < 60%, < 100°C CH_3COOH à temp. ambiente		HNO_3 H_2SO_4 conc., fervente Ácidos arejados HCl > 10%
	Soluções alcalinas	
Soluções diluídas de NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3		Soluções conc. de NaOH, KOH, NH_4OH, NaCN, KCN, NaClO
	Soluções salinas	
$KMnO_4$, K_2CrO_4, $NaClO_3$. Soluções desarejadas, estagnantes de sulfatos, nitratos, cloretos. Água do mar.		Muitos sais oxidantes, por ex. $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $AgNO_3$. Sol. salinas arejadas e agitadas.
	Gases	
Muitos gases secos: Cl_2, CO, CO_2, F_2, Br_2, SO_2. H_2 puro O_2 < 200°C OF_2, ClF_3, ClO_3F		Gases húmidos, por ex. SO_2, H_2S, CS_2, CO_2, F_2, Cl_2, Br_2. H_2 com traços de O_2 O_2 seco > 200°C

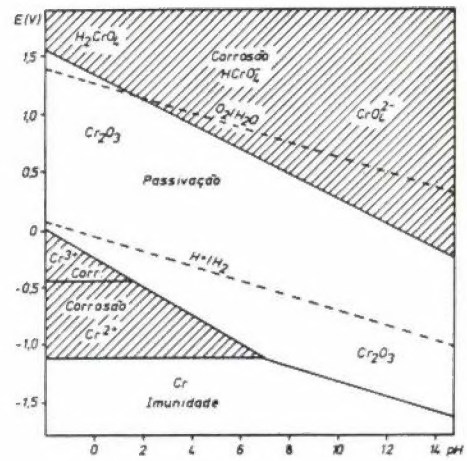


Fig. 13 Diagrama potencial-pH do crómio.

Resistência à corrosão do crómio em diversos meios

Não se corrói em		Corrói-se em
	Soluções ácidas	
HNO_3 < 50%, < 75°C $H_2SO_4 + CuSO_4$ $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ H_2SO_4 < 5%, arejado, temp. amb. Soluções de SO_2 H_3PO_4, arejado, temp. amb.		HCl, HBr, HI HNO_3 conc. a alta temp. H_2SO_4 > 5%, > 50°C HF, H_2SiF_6, $HClO_3$ H_3PO_4 > 60%, > 100°C H_2CrO_4
	Soluções alcalinas	
Sol. alcalinas dil., desarejados à temp. amb.		Sol. alcalinas conc., arejadas a alta temp.
	Soluções salinas	
Maior parte dos sais dos elementos não halogéneos.		Halogenetos. Os oxidantes ($FeCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, NaClO) e ácidos ($ZnCl_2$, $AlCl_3$) causam corr. generalizada. Outros halogeno-sais originam corr. por picadas e por fendas. Tiosulfatos e ditionitas.
	Gases	
O_2 < 1100°C, H_2O < 850°C, SO_2 < 650°C, H_2S, S_2 < 500°C NH_3 < 500°C. F_2, HF < 250°C Cl_2, HCl < 300°C		O_2 > 1100°C, H_2O > 850°C SO_2 > 650°C, H_2S, S_2 > 500°C NH_3 > 500°C. F_2, HF > 250°C Cl_2, HCl > 300°C

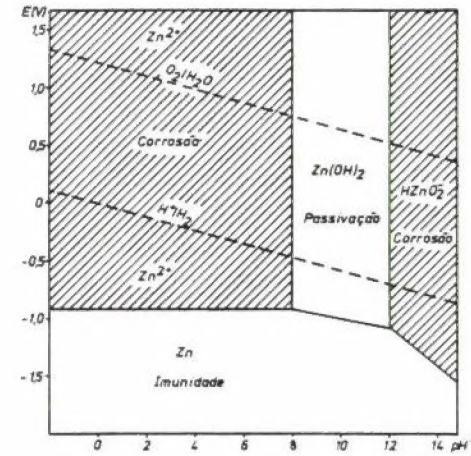


Fig. 15 Diagrama potencial-pH do zinco.

Resistência à corrosão do zinco em diversos meios

Não se corrói em		Corrói-se em
	Soluções ácidas	
		Ácidos inorgânicos e orgânicos usuais
	Soluções alcalinas	
pH < 12		pH > 12
	Soluções salinas	
Na_2CrO_4, $Na_4B_2O_7$, Na_2SiO_3, $(NaPO_3)_6$ (inibidores) 1 g/l, temp. ambiente		Em geral, todas as sol. salinas arejadas
	Gases	
N_2, CO_2, CO, N_2O Cl_2 seco NH_3 seco		Cl_2 húmido C_2H_2 húmido

comportamento real dos metais em meios ácidos, alcalinos, oxidantes e redutores. Obtêm-se então diagramas empíricos que fornecem uma ideia mais verdadeira do comportamento corrosivo dos metais e que têm, por conseguinte, maior interesse prático. Nas Figs. 10 a 15 representam-se os diagramas empíricos E-pH para os seguintes metais técnicos: Pb, Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, em meio aquoso não complexante, a 25° C. Ao lado de cada diagrama também se indicam as características corrosivas do metal correspondente em diversos meios electrolíticos.

Resta observar que os diagramas de Pourbaix que foram traçados para a temperatura de 25° C, passaram a ser publicados para temperaturas mais elevadas, para o que muito contribuíram as expressões teóricas estabelecidas por Bethune e outros [6, 7] no princípio da década passada. A aplicação do método de Pourbaix ao estabelecimento de diagramas semelhantes para sistemas metal-sal fundido começou a fazer-se há cerca de 20 anos, reportando-se o primeiro tratamento termodinâmico, publicado por Edeleanu e Littlewood [8], ao estabelecimento dos diagramas de equilíbrio para os sistemas do tipo metal-mistura de cloretos fundidos, a 600° C. Em 1966, Perichon [9] iniciou a publicação de diagramas de equilíbrios electroquímicos para sistemas do tipo metal-solvente orgânico. Mais recentemente, Pourbaix [10] construiu diagramas análogos na presença de meios gasosos.

REFERÊNCIAS

[1] M. POURBAIX, «Atlas d'Équilibres Électrochimiques à 25° C», Gauthier-Villars, Paris (1963).

[2] M. POURBAIX, «Termodynamique des Solutions Aqueuses Diluées. Représentation Graphique du Rôle du pH et du Potentiel», Thèse Delft (1945), Réimpression CEBELCOR (1963).

[3] M. POURBAIX, «Leçons en Corrosion Électrochimique», CEBELCOR, Bruxelles (1975).

[4] T. SUZUKI, M. YAMAKE e Y. KATAMURA, Corrosion **29**, 18 (1973).

[5] B. F. BROWN, C. T. FUJII e E. P. DAHLBERG, J. Electrochem. Soc. **116**, 218 (1969).

[6] A. J. DE BETHUNE, T. S. LICHT e N. SWENDEMAN, J. Electrochem. Soc. **106**, 616 (1959).

[7] A. J. DE BETHUNE, ibid. **107**, 829 (1960).

[8] C. EDELEANU e R. LITTLEWOOD, Electrochim. Acta **3**, 195 (1960).

[9] J. PERICHON, Rev. Génerale Electricité **75**, 355 (1966).

[10] M. POURBAIX, Rapports Techniques CEBELCOR **115**, RT. 181 (1970); **112**, RT. 167 (1970).

BIBLIOGRAFIA

V. ASHWORTH e P. J. BODEN, Corros. Sci. **10**, 709 (1970).

E. BARDAL, ibid. **11**, 371 (1971).

R. BARTONICEK e M. LUKASOVSKÁ, ibid. **9**, **35** (1969).

R. BARTONICEK e M. LUKASOVSKÁ, ibid. **11**, 111 (1971).

J. BOUET e J. P. BRENET, ibid. **3**, 51 (1963).

P. A. BROOK, ibid. **11**, 389 (1971).

F. CLERBOIS e J. MASSART, ibid. **2**, 1 (1962).

R. L. COWAN e A. I. KAZNOFF, Corrosion **29**, 123 (1973).

R. L. COWAN e R. W. STAEHLE, J. Electrochem. Soc. **118**, 557 (1971).

C. J. CRON, J. H. PAYER e R. W. STAEHLE, Corrosion **27**, 1 (1971).

I. M. M. GAGO, Técnica **303**, 493 (1960).

I M. M. GAGO, ibid. **304**, 561 (1960).

R. H. HEIDERSBACH e E. D. VERINK, Corrosion **28**, 397 (1972).

J. HORVÁTH e L. HACKL, Corros. Sci. **5**, 525 (1965).

J. HORVÁTH e M. NOVAK, ibid. **4**, 159 (1964).

T. J. LENNOX, Corrosion **26**, 397 (1970).

R. LITTLEWOOD, J. Electrochem. Soc. **109**, 525 (1962).

D. D. MACDONALD e P. BUTLER, Corros. Sci. **13**, 259 (1973).

T. MISAWA, ibid. **13**, 659 (1973).

M. NAGAYAMA e G. OKAMOTO, ibid. **2**, 203 (1962).

A. POURBAIX, Corrosion, **27**, 449 (1971).

M. POURBAIX, ibid. **25**, 267 (1969).

M. POURBAIX, Corros. Sci. **5**, 67 (1965).

M. POURBAIX e F. VANDERVELDEN, ibid. **5**, 81 (1965).

H. RICHARD, ibid. **4**, 191 (1964).

C. A. C. SEQUEIRA, Br. Corros. J. **16**, 94 (1981).

C. A. C. SEQUEIRA, Proceedings 8th International Congress on Metallic Corrosion, vol. 1, 809 (1981).

C. A. C. SEQUEIRA e M. G. HOCKING, Br. Corros. J. **12**, 158 (1977).

C. A. C. SEQUEIRA e M. T. ÁGUAS DA SILVA, Rev. Corr Prot. Materiais **2**, no. 4, 12 (1983).

H. E. TOWNSEND, Corros. Sci. **10**, 543 (1970).

E. UUSITALO e J. HEINANEN, ibid. **2**, 281 (1962).

E. D. VERINK, ibid. **23**, 371 (1967).

S. W. ZEHR, Corrosion **28**, 196 (1972).

SIMULAÇÃO DE UMA OPERAÇÃO UNITÁRIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA: EVAPORAÇÃO DE MÚLTIPLO EFEITO

JOÃO FERNANDO PEREIRA GOMES (*)
CARLOS MANUEL ALVAREZ PÉREZ (**)

RESUMO:

Apresenta-se um programa de cálculo automático em linguagem FORTRAN-IV, para a determinação do número óptimo de efeitos de uma unidade de evaporação de múltiplo efeito.

O programa elaborado é geral, e a sua validade só é restringida pela validade dos dados fornecidos.

O programa foi testado com vários exemplos, sendo particularmente adequado à desalinização; e encontra-se disponível no Centro de Informática do Instituto Superior Técnico.

ABSTRACT:

This paper presents a computer program using FORTRAN-IV language, that determines the optimum number of effects of a multiple-effect evaporation system.

The vality of the program is restricted only by the vality of the data supplied.

The program was worked out with various examples and applies to desalination. It is available at Centro de Informática do Instituto Superior Técnico.

(*) Eng.º Químico-Monitor/Investigador do Grupo de Estudos de Processos de Separação-I.S.T. e Assistente Estagiário do L.N.E.T.I. — Dep. de Energias Convencionais.

(**) Eng.º Químico-Assistente de Produção da HOVIONE, Sociedade Química, Lda.

Original recebido para publicação em 8/3/85.

1 — PROBLEMA PROPOSTO:

Pretende-se determinar o número óptimo de efeitos de uma unidade de evaporação de múltiplo efeito como o representado na figura 1. É esta a situação que mais ocorre na indústria química, constando assim de alimentação apenas no primeiro efeito e para a frente, havendo uma descarga de cristais em cada efeito.

Por simplicidade de cálculo iremos, no entanto, admitir as seguintes aproximações:

i) Considera-se que a temperatura e a pressão das correntes de saída de cada efeito, são as mesmas do que as verificadas no corpo do evaporador.

ii) Consideram-se desprezáveis as trocas de energia com o exterior, nomeadamente as perdas por radiação.

iii) Consideram-se desprezáveis os calores de cristalização.

iv) Considera-se desprezável a pressão hidrostática, e a elevação do ponto de ebulição das soluções.

v) Considera-se que o vapor alimentado a cada efeito é vapor saturado, que é condensado sob a forma de líquido saturado, após se ter efectuado a transferência de calor, saindo assim à temperatura de saturação. Com isto, desprezam-se sobre aquecimentos e sobrearrefecimentos, e supõe-se que o calor cedido pelo

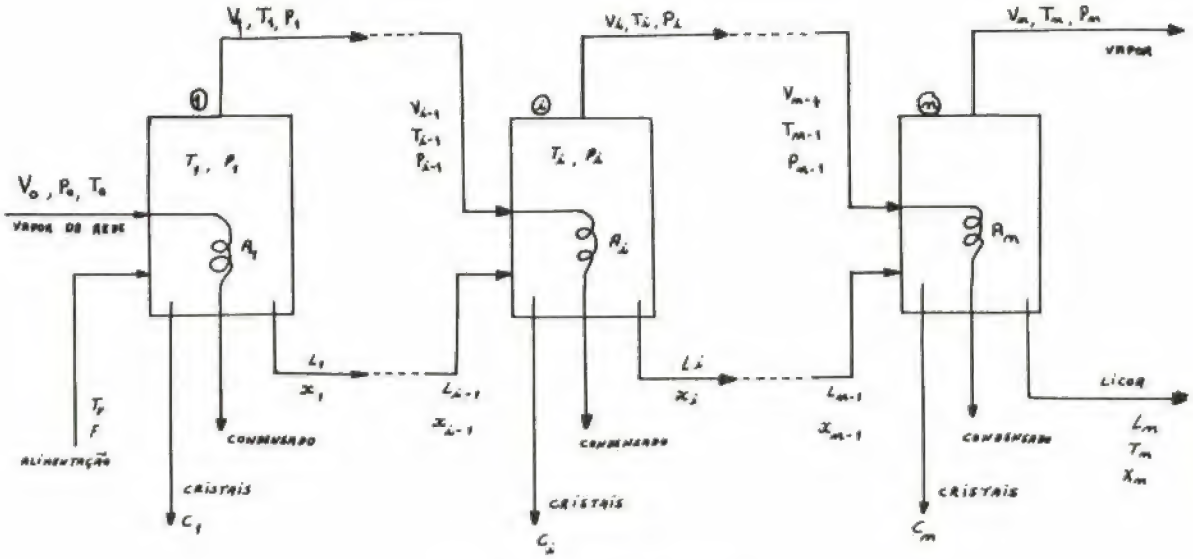


Fig. 1 — Sistema considerado

fluido à solução é apenas o calor latente de vaporização.

vi) Considera-se que o calor específico do licor não varia significativamente no intervalo de temperaturas considerado.

A validade dos cálculos não vai vir afectada por estas aproximações que são as habituais em casos industriais.

2 — RESOLUÇÃO DO PROBLEMA:

O problema é resolvido com recurso a balanços mássicos e entálpicos a um efeito genérico **i** (que se representa esquematicamente na figura 2), e ainda utilizando as equações de transferência de calor, como se verá.

2.1 — Balanços mássicos

2.1.1 — *Balanço global ao soluto:*

$$F\,x_f = \sum_{i}^{n-1} x_{c_i} C_i + x_n L_n$$

2.2.1 — *Balanço ao soluto no efeito* **i**:

$$L_{i-1}\,x_{L_{i-1}} = L_i\,x_{L_i} + C_i\,x_{c_i}$$

Como x_{c_i} está relacionado com a água de cristalização retida pelos cristais, e é geralmente um dado do problema, podemos tomar $x_{c_i} = x_c =$ constante, pelo que se obtém:

$$C_i = L_{i-1}\frac{x_{L_{i-1}}}{x_c} - L_i\frac{x_{L_i}}{x_c}$$

2.1.3 — *Balanço global ao efeito* **i**:

$$L_{i-1} = L_i + V_i + C_i$$

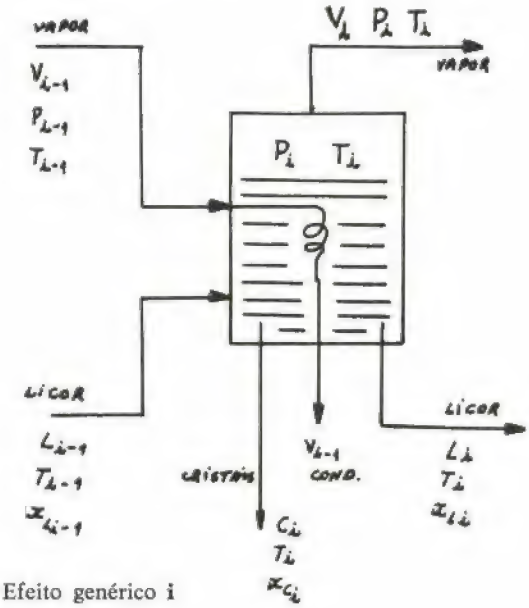


Fig. 2 — Efeito genérico **i**

2.2 — Balanços entálpicos:

O balanço entálpico ao efeito **i** escreve-se:

$$L_{i-1}\,h_{L_{i-1}} + V_{i-1}H_{i-1} = L_i\,h_{L_i} + V_i H_i +$$

$$+ V_{i-1}\,h_{c_{i-1}} + C_i\,h_{\text{crist } i}$$

sendo h e H entalpias específicas como segue:

entalpias do licor $= h_{l_i} = Cp\,T_i$

entapias dos cristais $= h_{\text{crist } i} = C'p\,T_i$

entalpia do vapor $= H_i = \lambda_i + Cp\,T_i$

entalpia do licor $= h_{c_{i-1}} = Cp\,T_{i-1}$

e sendo o estado de referência o das tabelas de vapor.

2.3 — Balanço combinado de entalpia e massa:

Combinando a equação anterior do balanço energético com os balanços de massa já referidos, obtém-se a seguinte equação:

$$L_{i-2}\,\lambda_{i-1}\left(1-\frac{x_{L_{i-2}}}{x_c}\right)+L_{i-1}\left[-\lambda_{i-1}-\lambda_i-Cp\,\Delta T_i+\right.$$

$$\left.+\frac{x_{L_{i-1}}}{x_c}\left(\lambda_{i-1}+\lambda_i+T_i\,(Cp-C'p)\right)\right]+L_i$$

$$\left[\lambda_i+\frac{x_{L_i}}{x_c}\left(-\lambda_i+T_i\,(C'p-Cp)\right)\right]=0$$

sendo $\Delta T_i = T_i - T_{i-1}$.

Esta é pois a equação do balanço combinado de massa e entalpia para um efeito genérico **i**, exceptuando o primeiro efeito, que tem que ser resolvido à parte, dado que é alimentado pelo vapor da rede e por alimentação fresca.

Neste caso tem-se:

$$F\,h_f + V_o\,H_o = L_1\,h_{L_1} + V_1\,H_1 + C_1\,h_{crist_1}$$

em que:

entalpia específica da alimentação $= h_F = CpT_f$
calor latente cedido pelo vapor da rede $= H_o = \lambda_s$

e as outras grandezas são as já referidas anteriormente, sendo o índice **i** feito igual a 1.

Introduzindo todas as relações de balanço mássico, desenvolvendo e simplificando, obtém-se então:

$$V_o=\frac{F}{\lambda_s}\left[\lambda_1+Cp\,(T_1-Tf)+\frac{x_F}{x_c}(-\lambda_1+T_1\,(C'_p-C_p))\right]$$

$$+\frac{L_1}{\lambda_s}\left[-\lambda_1+\frac{x_{L_1}}{x_c}\left(\lambda_1+T_1\,(C_p-C'_p)\right)\right]$$

Repare-se que, com as equações anteriores, se tem um sistema de equações lineares em que as incógnitas são L_i, isto é, o caudal do licor que deixa cada efeito. Este sistema de equações pode ser escrito sob a forma matricial sendo assim mais simples a sua resolução.

2.4 — Equações de transferência de calor:

Além das equações até aqui apresentadas é ainda possível escrever as equações de transferência de calor que, para o efeito **i**, se traduz em:

$$q_i = V_{i-1}\,\lambda_{i-1} = U_i A_i\,(T_{i-1} - T_i)$$

2.5 — Metodologia de resolução:

A solução do sistema de equações exige que a distribuição de temperaturas, ao longo do sistema, seja conhecida. Como ponto de partida, admite-se uma queda uniforme de temperaturas em cada efeito. Assim sendo, a queda global de temperaturas, isto é, a diferença entre a temperatura do vapor e a temperatura no último efeito, é dividida igualmente pelo número de efeitos, como segue:

$$\Delta T_i = \Delta T_{global}/N$$

Conhecida a temperatura em cada efeito, procede-se do seguinte modo:

1) Determinam-se os caudais do licor que deixa cada efeito, L_i, resolvendo simultaneamente as equações apresentadas.

2) Calcula-se o vapor alimentado ao primeiro efeito.

3) Usa-se a equação de transferência de calor para determinar a área em cada efeito.

4) Se as áreas não são iguais, a menos de um critério definido (por exemplo 1 metro quadrado), as temperaturas são recalculadas, pela expressão:

$$\Delta T_{i_{novo}} = \Delta T_{i_{anterior}} \times \frac{A_{anterior}}{A\ média}$$

e faz-se:

$$\Delta T_n = \Delta T_{global} - \sum_{i-1}^{N-1} \Delta T_{i_{novo}}$$

5) Repetem-se os passos 1, 2 e 3, até se obterem áreas iguais.

6) Determina-se o custo da unidade por critérios de optimização e de rentabilidade.

7) O cálculo pode ser repetido para um número qualquer de efeitos.

3 — PROGRAMA DE COMPUTAÇÃO:

Elaborou-se um programa de computação, em linguagem FORTRAN-IV, para a resolução do problema proposto, de acordo com a metodologia atrás indicada.

No APÊNDICE I apresenta-se o fluxograma deste programa.

O programa encontra-se gravado em disco do Centro de Informática do IST e está à disposição dos utilizadores, principalmente dos alunos do curso de Engenharia Química.

Na biblioteca do Departamento de Engenharia Química do IST, encontra-se ainda um manual de utilização deste programa, assim como uma listagem e uma descrição pormenorizada do mesmo.

O programa foi testado com êxito num exemplo concreto de desalinização, utilizando uma unidade de evaporação de 10 efeitos, que se encontra também descrito no já referido manual.

Apresenta-se, ainda em apêndice, parte do «output» obtido nesta aplicação.

Para este programa, a memória necessária é de 54 K Bytes, existem cerca de 300 instruções executáveis, e o tempo de passagem típico, em computador IBM, para o exemplo referido é de 3 segundos e 20 décimos.

NOMENCLATURA:

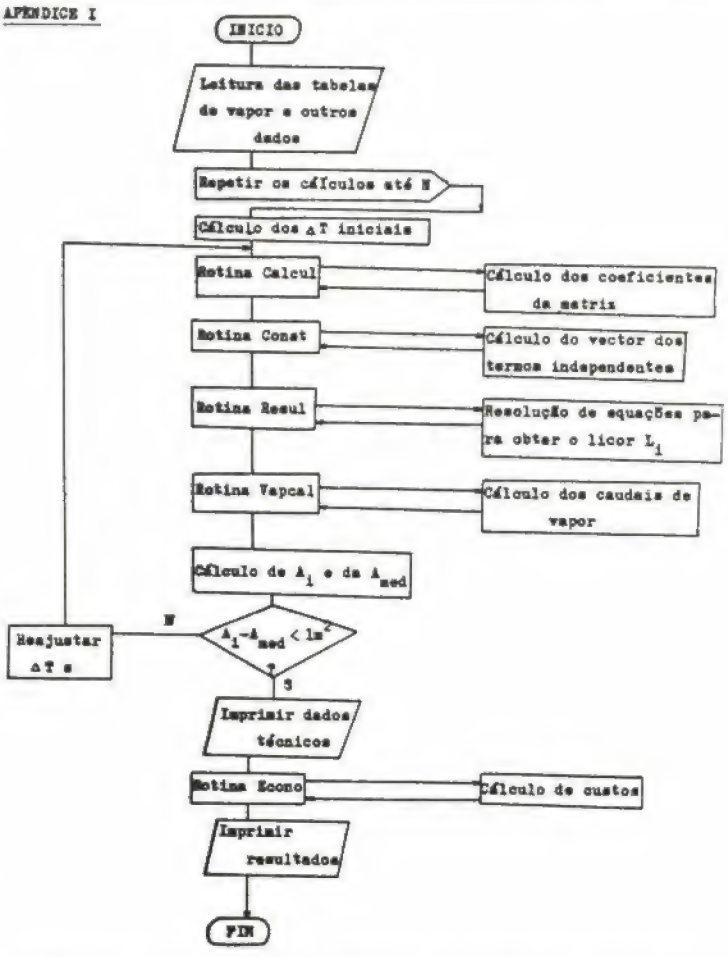
A_i = área de transferência de calor no efeito i
C_i = massa de cristais retirados no efeito i
C_p = calor específico a pressão constante, do licor
C'_p = calor específico a pressão constante, dos cristais
F = caudal de alimentação
h_L = entalpia específica do licor que deixa o efeito i
h_{L_i} = entalpia específica do licor que deixa o efeito i
h_{cristi} = entalpia específica dos cristais que deixam o
H_i = entalpia específica do vapor que deixa o efeito i
h_F = entalpia específica da alimentação
L_i = caudal de licor que deixa o efeito i
N = número de efeitos
P_i = pressão no efeito i
q_i = quantidade de calor transferida no efeito i
T_i = temperatura no efeito i
T_f = Temperatura da alimentação
U_i = coeficiente global da transferência de calor no efeito i
V_i = caudal de vapor que deixa o efeito i
V_o = caudal de vapor da rede alimentada ao primeiro efeito
x_{c_i} = concentração de sal nos cristais que deixam o efeito i
x_f = concentração de sal na alimentação fresca
x_{L_i} = concentração de sal no licor que deixa o efeito $i = x_i$
ΔT_i = queda de temperatura no efeito i
ΔT_{global} = queda de temperatura global
λ_i = calor latente de vaporização do vapor que deixa o efeito i
λ_s = calor latente de vaporização de vapor da rede

REFERÊNCIAS

[1] CACHE Problem V-3, «Multiple Effect Evaporation System for Desalination», J. B. Butt, J. S. Dranoff, C. B. Tellis, pp. 37-70 de «Computer Programs for Chemical Engineering Education — Vol. VI: Design», R. Jelinek (editor), Sterling Swift Publ. Co., Manchaca, Texas 1982.

[2] «Chemical Engineer's Handbook», J. H. Perry (editor) — 5th edition Mc. Graw Hill, New York.

APÊNDICE I



Apêndice I - Fluxograma genérico do programa elaborado

APÊNDICE II - Parte do "output" obtido num caso de desalinização para um máximo de 10 efeitos : resultados finais para 6 efeitos.

```
CALCULOS PARA O SEGUINTE NUMERO DE EFEITOS : 6

TEMPERATURAS EM CADA EFEITO (GRAUS CENTIGRADOS):

135.237    117.444    110.444    83.941    67.621    52.000

CONCENTRACAO DE SAL NO LICOR QUE DEIXA CADA EFEITO (FRACCAO MASSICA):

0.285   0.285   0.285   0.279   0.274   0.270

CAUDAL DE LICOR QUE DEIXA CADA EFEITO (KG/H):

17786.   15291.   13235.   11537.   10139.    8989.

CAUDAL DE VAPOR QUE DEIXA CADA EFEITO (KG/H):

3047.383   2494.828   2056.121   1698.023   1397.297   1150.523

TEMPERATURA DO VAPOR DA REDE (GRAUS CENTIGRADOS):  170

CAUDAL DE VAPOR ALIMENTADO AO PRIMEIRO EFEITO (KG/H): 7497.16

AREA DE TRANSFERENCIA DE CALOR EM CADA EFEITO (M2):

18.273   19.038   19.095   19.175   19.200   20.590

PRESSAO EM CADA EFEITO (KG/CM2):

3.214   1.861   1.046   0.565   0.286   0.139

AREA TOTAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR (M2): 115.462
AREA MEDIA DE TRANSFERENCIA DE CALOR (M2):  19.244

ECONOMIA DE VAPOR EM CADA EFEITO :

0.406   0.819   0.824   0.826   0.823   0.823

ECONOMIA TOTAL DE VAPOR : 1.580
```

MODULAÇÃO DE TIPO OQPSK COM DIAGRAMA DE OLHO PREDETERMINADO

ANTÓNIO GUSMÃO e NELSON ESTEVES,
CAPS, IST

RESUMO

É apresentada uma técnica de modulação de tipo OQPSK («Offset Quaternary Phase Shift Keying») em que o sinal a transmitir é sintetizado com base na forma do diagrama de olho dos sinais binários modulantes.

Mostra-se que este método original de síntese de sinais permite englobar num mesmo formalismo várias classes de sinais conhecidas e outras inteiramente novas e, além disso, oferece uma base de projecto flexível e eficiente para condições típicas da comunicação digital via rádio.

ABSTRACT

An OQPSK-type modulation technique is described where the signal to be transmitted is designed on the basis of a prescribed eye diagram .

Several modulation formats can be described by the proposed technique, some of which have not been published before and are shown to provide a flexible and efficient design basis under conditions frequently met in digital radio.

1. INTRODUÇÃO

Em comunicação digital via rádio (CDVR) são bem conhecidas as vantagens das técnicas de modulação que dão origem a sinais de envolvente constante ou quase constante e fase contínua. Entre estas técnicas, têm merecido uma atenção muito especial as que, para efeitos de detecção coerente, permitem usar um desmodulador com a estrutura simples do desmodulador convencional dos sinais OQPSK [3-9].

Quase todas estas técnicas de tipo OQPSK são baseadas no «formato OQAM» («Offset Quadrature Amplitude Modulation») ou no «formato CPM» («Continuous Phase Modulation») [1, 2]. Estes formatos estão definidos genericamente no Quadro I: f_o representa a frequência da(s) portadora(s) e φ_o uma fase constante; h é o chamado «índice de modulação»; x(t) e g(t) são impulsos na banda de base; os a_k's e b_k's representam símbolos M-ários estatisticamente independentes e equiprováveis, o mesmo se podendo dizer dos u_k's; finalmente, T é a duração de cada bit à entrada do emissor.

Neste artigo é apresentada uma nova classe de sinais de tipo OQPSK caracterizada por quatro funções geradoras $y_j(t)$, $j = 0, 1, 2, 3$.

Estas funções estão relacionadas de forma simples com o diagrama de olho dos sinais binários que modulam duas portadoras em quadratura: a Fig. 1 ilustra esta relação.

O método de modulação proposto — que é descrito na Secção 2 — será designado abreviadamente por EDB-OQPSK («Eye-Diagram-Based-OQPSK»).

Na Secção 3 é estudada a alteração introduzida num sinal EDB-OQPSK por um amplificador não linear do tipo correntemente utilizado em CDVR.

Na Secção 4 mostra-se que o formato proposto permite descrever várias classes de sinais OQAM e CPM conhecidas, e que além disso permite gerar sinais inteiramente novos.

original recebido para publicação em 13/3/85

Na Secção 5 referem-se algumas propriedades úteis dos sinais EDB-OQPSK, dando-se especial relevo à eficiência espectral.

2. Estrutura dos sinais EDB-OQPSK

Na Fig. 2 está representado, muito simplificadamente, um emissor capaz de gerar qualquer sinal EDB-OQPSK a partir de um sinal binário de entrada que, por conversão série-paralelo, origina o par de sinais $I_o(t)$ e $Q_o(t)$. Estes sinais são da forma

$$I_o(t) = \sum_K a_K \, \mathrm{rect}\left(\frac{t+T-2KT}{2T}\right)$$

$$Q_o(t) = \sum_K b_K \, \mathrm{rect}\left(\frac{t+T-2KT}{2T}\right) \qquad (1)$$

com os a_k's e b_k's representando símbolos binários independentes e tomando os valores $+1$ e -1 com igual probabilidade $1/2$ ($\mathrm{rect}(x)=1$ se $|x|<1/2$ e igual a zero no caso contrário).

O modulador propriamente dito é um modulador convencional de portadoras em quadratura, pelo

QUADRO I

— Formato OQAM

$$s(t) = \sum_K a_K \, x(t-2KT) \cos(2\pi f_o t+\varphi_o) - \sum_K b_K \, x(t-T-2KT) \, \mathrm{sen}(2\pi f_o t+\varphi_o)$$

$$a_K, b_K = \pm 1, \pm 3, \ldots, \pm(M-1) \text{ (M par)}$$

— Formato CPM

$$s(t) = A_o \cos\left[2\pi f_o t + h\pi \sum_K u_K \, q(t-KT) + \varphi_o\right]$$

$$u_K = \pm 1, \pm 3, \ldots, \pm(M-1) \text{ (M par)}$$

$$q(t) = \int_{-\infty}^{t} g(\tau)\, d\tau$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(t)\, dt = 1$$

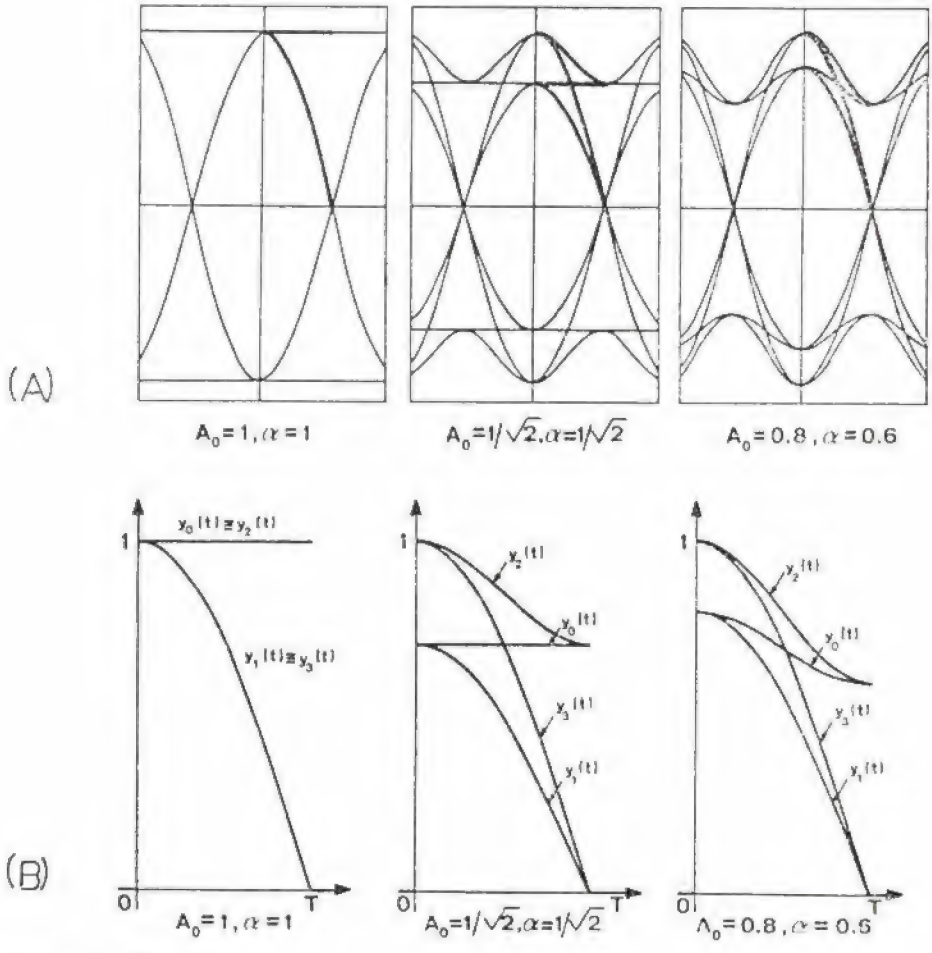


Fig. 1 — Alguns exemplos de diagramas de olho (A) e funções geradoras correspondentes (B)

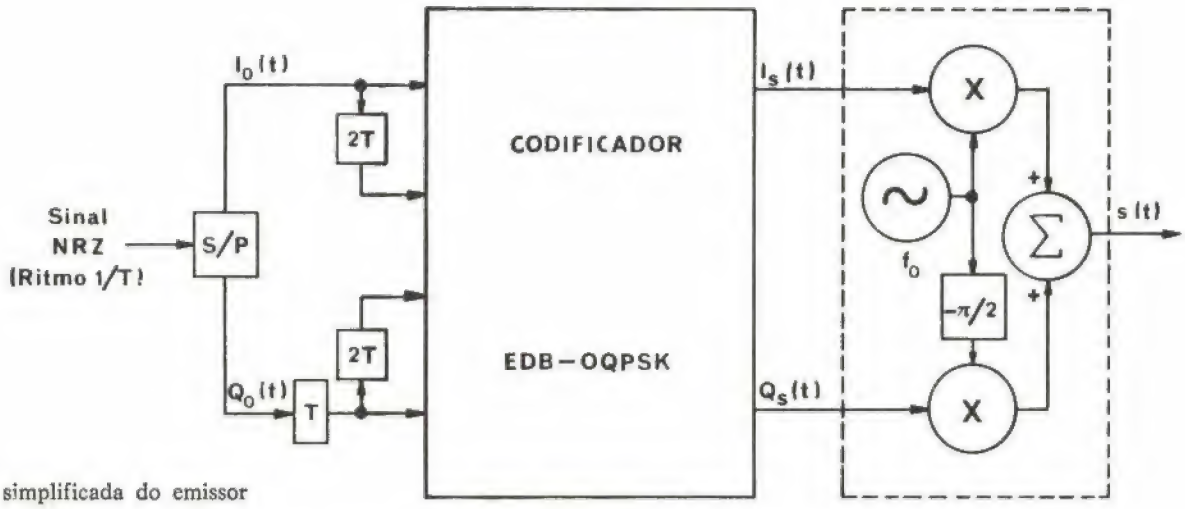


Fig.2 — Representação simplificada do emissor

que o sinal EDB-OQPSK pode ser escrito na forma

$$s(t)=I_s(t)\cos(2\pi f_o t+\varphi_o-Q_s(t)\,\mathrm{sen}\,(2\pi f_o t+\varphi_o) \qquad (2)$$

sendo f_o a frequência da portadora e φ_o uma fase constante arbitrária.

Os sinais na banda de base, $I_s(t)$ e $Q_s(t)$, são definidos do seguinte modo:

$$I_s(t) = \sum_m I_{s,m}(t)$$

$$Q_s(t) = \sum_m Q_{s,m}(t) \qquad (3)$$

com $I_{s,m}(t)$ e $Q_{s,m}(t)$ nulas fora do intervalo $[mT, (m+1)T]$. Estas funções $I_{s,m}(t)$ e $Q_{s,m}(t)$ dependem dos quatro bits apresentados ao codificador durante o intervalo $[mT, (m+1)T]$ e também de quatro funções geradores $y_j(t)$, $j=0, 1, 2, 3$, supostas nulas fora do intervalo $[0, T]$, que caracterizam um dado código da classe proposta.

O Quadro II resume o processo de codificação:

Se desejarmos um sinal EDB-OQPSK com fase e envolvente contínuas, fácil é demonstrar, pela análise do processo de codificação, que as funções $y_j(t)$ também devem ser contínuas, para $0<t<T$, e que

$$\begin{aligned} y_1(T^-) &= y_3(T^-) = 0 \\ y_0(T^-) &= y_2(T^-) \\ y_1(0^+) &= y_0(0^+) \\ y_3(0^+) &= y_2(0^+) \end{aligned} \qquad (4)$$

Numa realização possível do codificador EDB-OQPSK — recomendável pela sua simplicidade e flexibilidade — a leitura de duas memórias digitais, com um conteúdo de acordo com o conjunto $\{y_j(t), j=0, 1, 2, 3\}$ escolhido, permite gerar as sucessivas amostras, codificadas em binário, dos sinais $I_s(t)$ e $Q_s(t)$. Depois da conversão D/A os sinais $I_s(t)$ e $Q_s(t)$ são aplicados ao modulador, cuja saída é o sinal EDB-OQPSK.

Observe-se que o esquema de codificação indicado, correspondente ao formato EDB-OQPSK, assegura que

QUADRO II

Intervalo $[2nT, (2n+1)T]$			
$-b_{n-1}\,b_n$	$-a_n\,a_{n+1}$	$I_{s,2n}(t)$	$Q_{s,2n}(t)$
-1	-1	$a_n\,y_0(t-2nT)$	$b_n\,y_0[(2n+1)T-t]$
-1	$+1$	$a_n\,y_1(t-2nT)$	$b_n\,y_2[(2n+1)T-t]$
$+1$	-1	$a_n\,y_2(t-2nT)$	$b_n\,y_1[(2n+1)T-t]$
$+1$	$+1$	$a_n\,y_3(t-2nT)$	$b_n\,y_3[(2n+1)T-t]$
Intervalo $[(2n+1)T, (2n+2)T]$			
$-a_n\,a_{n+1}$	$-b_n\,b_{n+1}$	$I_{s,2n+1}(t)$	$Q_{s,2n+1}(t)$
-1	-1	$a_{n+1}\,y_0[(2n+2)T-t]$	$b_n\,y_0[t-(2n+1)T]$
-1	$+1$	$a_{n+1}\,y_2[(2n+2)T-t]$	$b_n\,y_1[t-(2n+1)T]$
$+1$	-1	$a_{n+1}\,y_1[(2n+2)T-t]$	$b_n\,y_2[t-(2n+1)T]$
$+1$	$+1$	$a_{n+1}\,y_3[(2n+2)T-t]$	$b_n\,y_3[t-(2n+1)T]$

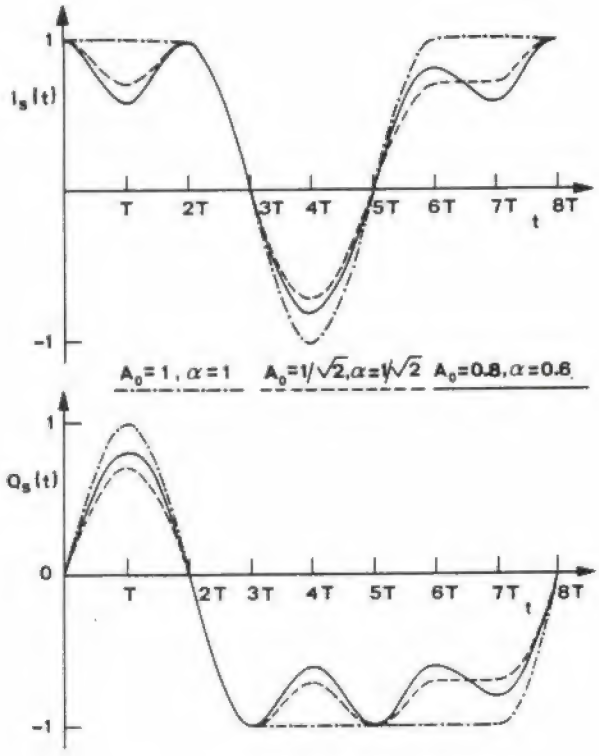


Fig. 3 — Exemplo de sinais $I_s(t)$ e $Q_s(t)$

$$I_s(2kT) = a_k\, y_1(0^+) \text{ ou } a_k\, y_3(0^+)$$

$$Q_s[(2k+1)\,T] = b_k\, y_1(0^+) \text{ ou } b_k\, y_3(0^+) \qquad (5)$$

uma propriedade importante que sugere a aplicabilidade, em detecção coerente, de desmoduladores convencionais «tipo OQPSK», desde que $y_1(0^+)$ e $y_3(0^+)$ sejam ambos positivos (ou ambos negativos)..

Na Fig. 3 apresentamos, como exemplo, os sinais $I_s(t)$ e $Q_s(t)$ no intervalo $[0, 8T]$, resultantes das sequências de bits

$$a_0=+1,\ a_1=+1,\ a_2=-1,\ a_3=+1,\ a_4=+1$$

$$b_{-1}=-1,\ b_0=+1,\ b_1=-1,\ b_2=-1,\ b_3=-1,\ b_4=+1$$

e do conjunto de funções geradoras

$$y_0(t) = A_0-(A_0-\alpha)\,\text{sen}^2\left(\frac{\pi t}{2T}\right)$$

$$y_1(t) = A_0 \cos\left(\frac{\pi t}{2T}\right)$$

$$y_2(t) = 1-(1-\alpha)\,\text{sen}^2\left(\frac{\pi t}{2T}\right)$$

$$y_3(t) = \cos\left(\frac{\pi t}{2T}\right)$$

$$(0<t<T) \qquad (6)$$

cujos parâmetros A_o e α satisfazem as condições $0<A_o\leqslant 1$, $0\leqslant\alpha\leqslant 1$. Estas funções e os diagramas de olho correspondentes estão representados na Fig. 1, para diversos valores de A_o e α. Deve notar-se que não há uma correspondência biunívoca entre o diagrama de olho e o conjunto ordenado das funções geradoras: em cada caso existem duas ordenações possíveis satisfazendo (4).

3. Amplificação não-linear dos sinais EDB-OQPSK

A envolvente de um sinal EDB-OQPSK pode exibir flutuações, mas também pode ser rigorosamente constante. Por observação do Quadro II podemos concluir que a envolvente é constante se, e só se,

$$y_0^2(t)+y_0^2(T-t) = y_3^2(t)+y_3^2(T-t) =$$

$$= y_1^2(t)+y_2^2(T-t) = \text{Constante} \qquad (7)$$

para $0<t<T$.

Consideremos agora que um sinal EDB-OQPSK atravessa um dispositivo não-linear idêntico aos vulgarmente utilizados em CDVR, para efeitos de amplificação de potência [10].

À entrada da não-linearidade o sinal é

$$s_i(t) = I_s(t)\cos(2\pi f_o t+\varphi_o)-Q_s(t)\,\text{sen}\,(2\pi f_o t+\varphi_o) =$$

$$= A(t)\cos[2\pi f_o t+\varphi(t)+\varphi_o] \qquad (8)$$

com a envolvente $A(t) = \sqrt{I_s^2(t)+Q_s^2(t)}$

e a fase $\varphi(t) = \text{tg}^{-1}[Q_s(t)/I_s(t)]$.

O sinal na saída pode ser dado por

$$s_o(t) = f_{NL}[A(t)]\cos\left\{2\pi f_o t+\varphi(t)+\varphi_o+g_{NL}[A(t)]\right\} \qquad (9)$$

representando $f_{NL}(.)$ e $g_{NL}(.)$ as funções de «conversão AM/AM» e «conversão AM/PM», respectivamente.

É possível provar que o sinal na saída do dispositivo não-linear *é um novo sinal EDB-OQPSK* (idêntico ao de entrada se a envolvente deste for constante), contanto que $g_{NL}[A(t)]$ seja constante, o que sucede, nomeadamente, com os limitadores ideais («hard-limiters»). Admitindo que as quatro funções características do sinal de entrada são as do conjunto $\{y_j(t),\ j=0, 1, 2, 3\}$, as funções de saída podem obter-se das primeiras da forma seguinte:

$$y_0^{(o)}(t) = \frac{y_0(t)}{\sqrt{y_0^2(t)+y_0^2(T-t)}} \times$$

$$\times f_{NL}\left(\sqrt{y_0^2(t)+y_0^2(T-t)}\right)$$

$$y_1^{(o)}(t) = \frac{y_1(t)}{\sqrt{y_1^2(t)+y_2^2(T-t)}} \times$$

$$\times f_{NL}\left(\sqrt{y_1^2(t)+y_2^2(T-t)}\right)$$

$$y_2^{(o)}(t) = \frac{y_2(t)}{\sqrt{y_2^2(t)+y_1^2(T-t)}} \times$$

$$\times f_{NL}\left(\sqrt{y_2^2(t)+y_1^2(T-t)}\right)$$

$$y_3^{(o)}(t) = \frac{y_3(t)}{\sqrt{y_3^2(t)+y_3^2(T-t)}} \times$$

$$\times f_{NL}\left(\sqrt{y_3^2(t)+y_3^2(T-t)}\right)$$

$(0<t<T)$. (10)

4. Algumas subclasses de sinais EDB-OQPSK

4.1 — *Sinais enquadráveis no formato OQAM*

Consideremos um sinal OQAM (ver quadro I) com $M=2$, $x(t)=x(-t)$ e $x(t)=0$ para $|t|>2T$.

Não é difícil provar que um tal sinal pode ser encarado como um sinal EDB-OQPSK. As funções características são, neste caso, iguais duas a duas:

$$y_0(t) = y_2(t) = x(t) + x(t-2T)$$

$$y_1(t) = y_3(t) = x(t) - x(t-2T)$$

$(0<t<T)$. (11)

Se o impulso $x(t)$ se apresentar restringido na sua duração de modo a termos $x(t)=0$ para $|t|>T$, as quatro funções características serão todas iguais:

$$y_j(t) = x(t),\ j = 0, 1, 2, 3\ (0<t<T) \qquad (12)$$

4.2 — *Sinais enquadráveis no formato CPM*

Consideremos agora um sinal CPM (ver quadro I) com $h=1/2$, $M=2$, $g(t)=g(3T-t)$ e $g(t)=0$ para $t \notin [0, 3T]$. Pode provar-se que um tal sinal é idêntico a um sinal dado por (2), (3) e pelo Quadro II desde que

$$\frac{\pi}{2}\sum_{i\leqslant k} u_i = 0 \text{ ou } \pi \text{ (mod. } 2\pi), \text{ k par}$$

$$\frac{\pi}{2}\sum_{i\leqslant k} u_i = \pm\pi/2 \text{ (mod. } 2\pi), \text{ k ímpar}$$

$$a_k = \cos\left(\frac{\pi}{2}\sum_{i\leqslant 2k-2} u_i\right)$$

$$b_k = \text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\sum_{i\leqslant 2k-1} u_i\right) \qquad (13)$$

e $q(t) = \int_{-\infty}^{t} g(\tau)\,d\tau$ se relacione com o conjunto $\{y_j(t),\ j=0, 1, 2, 3\}$ do modo seguinte:

$$y_0(t) = A_0\,\text{sen}\left[\frac{\pi}{2}\left(q(t+2T) - q(t+T) + q(t)\right)\right]$$

$$y_1(t) = A_0\,\text{sen}\left[\frac{\pi}{2}\left(q(t+2T) - q(t+T) - q(t)\right)\right]$$

$$y_2(t) = A_0\,\text{sen}\left[\frac{\pi}{2}\left(q(t+2T) + q(t+T) - q(t)\right)\right]$$

$$y_3(t) = A_0\,\text{sen}\left[\frac{\pi}{2}\left(q(t+2T) + q(t+T) + q(t)\right)\right]$$

$(0<t<T)$ (14)

Se o impulso $g(t)$ se apresentar restringido na sua duração, de modo a termos $g(t)=0$ para $t \notin [T, 2T]$ — o que equivale a CPM com «resposta total» [1] — conclui-se facilmente que as quatro funções geradoras são todas iguais:

$$y_j(t) = A_o \cos\left[\frac{\pi}{2}\,q(t+T)\right],\ j=0, 1, 2, 3\ (0<t<T) \qquad (15)$$

significando que um tal sinal CPM é também OQAM. É o que sucede, por exemplo, com os sinais MSK [5]: neste caso $g(t)=1/T$, para $T<t<2T$, anulando-se fora deste intervalo, e portanto

$$y_j(t) = A_o \cos\left(\frac{\pi t}{2T}\right).$$

4.3 — *Outras subclasses*

Uma subclasse de interesse é a que apresenta as funções características dadas por (6). Com A_o e α adequadamente escolhidos, podemos ter sinais com envolvente aproximadamente constante e que, por tal motivo, o atravessamento de não-linearidades quase não distorce.

Note-se que o sistema XPSK [9] equivale ao caso particular em que $A_o=\alpha$; se $A_o=\alpha=1$, temos o sistema IJF-OQPSK [7], que aliás é também enquadrável no formato OQAM.

5. Propriedades úteis dos sinais EDB-OQPSK

É possível desenvolver sistemas baseados no formato EDB-OQPSK que realizem um compromisso vantajoso entre eficiência de potência e eficiência espectral, nas condições correntes da CDVR. Entre as referidas condições, são de salientar o uso de amplificadores não-lineares e a ocorrência de interferências entre canais adjacentes, que podem causar uma degradação sensível da qualidade da transmissão se o espectro dos sinais transmitidos for demasiado largo face ao espaçamento entre portadoras.

Uma das propriedades vantajosas da técnica que propomos é o facto de ela permitir, na emissão, a síntese directa de sinais que, além de possuírem um espectro bastante compacto, apresentam uma envolvente constante ou quase constante — o que significa que após uma eficiente amplificação de potência, envolvendo um amplificador não-linear, o espectro não sofre alteração significativa.

Além do mais, diversos sinais EDB-OQPSK com boa eficiência espectral permitem também uma eficiência de potência próxima da que caracteriza o sistema MSK ideal, padrão de comparação usual em CDVR: pode conseguir-se uma degradação inferior a 1 dB, relativamente ao padrão referido, transmitindo sinais EDB-OQPSK com ocupação espectral bastante mais reduzida [12].

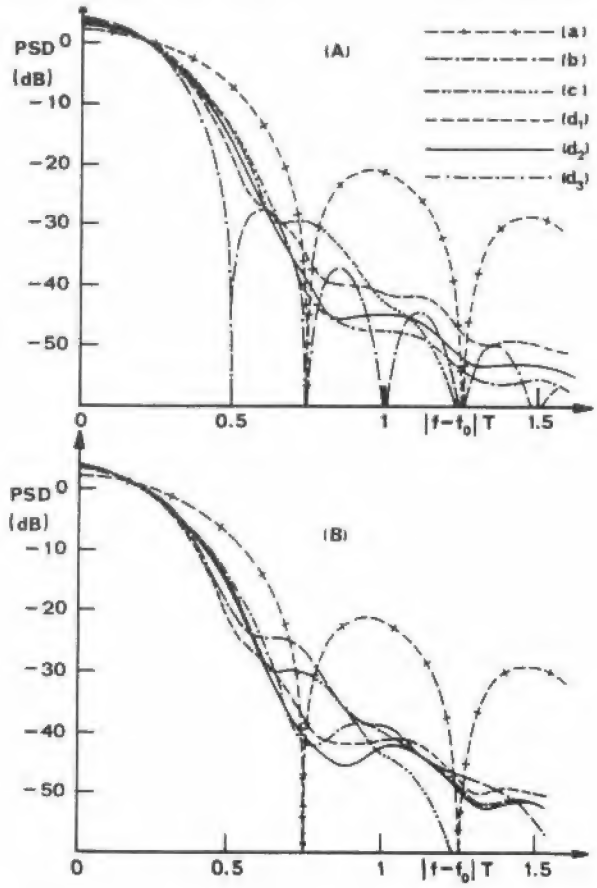


Fig. 4 — Densidades espectrais de potência (PSD) à entrada (A) e à saída (B) de um limitador ideal

Alguns espectros de potência de sinais EDB-OQPSK são apresentados. Os espectros foram calculados mediante a adaptação de um método bem conhecido [11] e que se revelou bastante eficiente quando aplicado a esta classe de sinais [12].

Os espectros calculados (ver Fig. 4-(A)) dizem respeito a:

(a) MSK ideal

(b) IJF-OQPSK

(c) CPM binário com $h=1/2$ e sendo $g(t)$ o impulso 3RC referido em [2]

e ainda a sinais EDB-OQPSK caracterizados por (6), com

(d_1) $A_o=\alpha=1/\sqrt{2}$

(d_2) $A_o=0.8, \alpha=0.6$

(d_3) $A_o=0.85, \alpha=0.53$

Usámos o mesmo método para os sinais à saída de um limitador ideal ($g_{NL}(.)=0$, $f_{NL}(.)=$Constante), quando os seis sinais atrás indicados são aplicados na sua entrada (ver Fig. 4-(B)).

O facto de os sinais na saída serem também EDB-OQPSK — por $g_{NL}(.)$ ser constante — facilitou naturalmente a tarefa. A escolha de um limitador ideal deve-se à simplificidade das funções que o caracterizam e também ao facto de a sua acção sobre os sinais se assemelhar à dos usuais amplificadores de potência quando operam na saturação.

Notar que só nos casos (a) e (c) os espectros antes e depois do limitador coincidem rigorosamente: isto deve-se ao facto de os sinais de entrada exibirem a envolvente constante que é própria do formato CPM e de não sofrerem portanto qualquer distorção. No caso (b), o atravessamento da não-linearidade degrada moderadamente as características espectrais, o que tem a ver com a flutuação apreciável da envolvente do sinal à entrada do limitador (3 dB de flutuação). Nos casos (d_1), (d_2) e (d_3) a flutuação da envolvente é muito ligeira (0.09 dB, 0.18 dB e 0.25 dB, respectivamente), e assim não admira que os espectros de saída e de entrada sejam muito semelhantes.

Prova-se que é possível conseguir uma degradação da eficiência de potência inferior a 1 dB para os casos (d_2) e (d_3) e ligeiramente superior a 1 dB para o caso (d_1), relativamente ao «padrão MSK» [12].

6. Observações finais

Foi apresentada neste artigo uma técnica de modulação para CDVR, baseada num formato aqui

designado por EDB-OQPSK.

Esta técnica revela boas características de flexibilidade e eficiência, aliadas a custos de realização relativamente baixos. Utilizando um codificador digital é fácil realizar um emissor programável que permitiria seleccionar qualquer conjunto de funções geradoras e qualquer ritmo de transmissão dentro de uma vasta gama. Há ainda a possibilidade de usar receptores bastante simples, realizados com desmoduladores convencionais do tipo OQPSK: a detecção faz-se símbolo a símbolo, por filtragem/amostragem. Estes receptores podem ter, para cada código EDB-OQPSK, um desempenho próximo do desempenho óptimo que o código permite, bastando para tanto que os filtros de detecção sejam adequadamente escolhidos. Um receptor baseado no algoritmo de Viterbi pode aproximar ainda mais o desempenho óptimo, mas à custa de uma complexidade muito superior.

O formato proposto não só sugere, como vimos, uma realização flexível e eficiente do sistema, como também possibilita uma análise simples de sistemas operando com sinais desse formato: o cálculo dos espectros de potência apontado no texto é apenas um exemplo.

A terminar, convém referir que o método de codificação/modulação abordado neste artigo pode ser generalizado, apresentando no caso geral 4^N funções geradoras [12].

BIBLIOGRAFIA

[1] T. AULIN e C. SUNDBERG — «Continuous Phase Modulation — Part I: Full Response Signalling», IEEE COM-29, Março, 1981.

[2] T. AULIN, N. RYDBECK e C. SUNDBERG — «Continuous Phase Modulation — Part II: Partial Response Signalling», IEEE COM-29, Março, 1981.

[3] R. DE BUDA — «Coherent Demodulation of Frequency-Shift-Keying with Low Deviation Ratio», IEEE COM-20, Junho 1972.

[4] F. JAGER e C. DEKKER, «Tamed Frequency Modulation, a Novel Method to Achieve Spectrum Economy in Digital Transmission», IEEE COM-26, Maio, 1978.

[5] S. GRONEMEYER e A. McBRIDE — «MSK and Offset QPSK Modulation», IEEE COM-24, Agosto 1976.

[6] I. KALET — «A Look at Crosstalk in Quadrature-Carrier Modulation Systems», IEEE COM-25, Setembro, 1977.

[7] LE-NGOC, K. FEHER e H. PHAM-VAN — «New Modulation Techniques for Low Cost Power and Bandwidth Efficient Sattelite Earth Stations», IEEE COM-30, Janeiro, 1982.

[8] H. VAN e K. FEHER — «A Class of Two-Symbol Interval Modems for Nonlinear Radio Systems», IEEE COM-31, Março 1983.

[9] S. KATO e K. FEHER — «XSPK: A New Cross-Correlated Phase-Shift-Keying Modulation Technique», IEEE COM-31, Maio, 1983.

[10] O. SHIMBO — «Effects of Intermodulation, AM-PM Conversion, and Additive Noise in Multicarrier TWT Systems», Proc. IEEE, vol. 59, Fevereiro, 1971.

[11] R. TITSWORTH e L. WELCH — «Power Spectra of Signals Modulated by Random and Pseudorandom Sequences», Jet. Prop. Lab., Techn. Rep., Outubro, 1961.

[12] Relatório de progresso para o doutoramento, CAPS, IST, Setembro, 1984.

THE BREWSTER'S ANGLE FOR PERPENDICULAR POLARIZATION

M. DE ABREU FARO *
A. S. C. FERNANDES *

ABSTRACT

The conditions for total transmission between two different mediums (Brewster's Angle) are presented for perpendicular polarization of a uniform plane electromagnetic wave. An example involving lossy mediums also shows a pseudo Brewster's Angle.

RESUMO

Apresentam-se as condições de transmissão total entre dois meios (Ângulo de Brewster) para uma onda electromagnética, plana e uniforme e polarizada horizontalmente. O pseudo Ângulo de Brewster é também referido num exemplo com meios com perdas.

The British physicist Sir David Brewster (1781--1868) dedicated most of his life to the study of optics, publishing more than 300 papers in his last 60 years. The Treatise on Optics, published in 1831, mentioned his discovery, in 1815, that there was an angle of incidence for which the light was totally transmitted to the medium that was illuminated (1) (2).

This phenomenon was incorrectly explained for a long time on the basis that the electrons excited in medium 2 do not radiate in their direction of oscillation, which is the direction of the missing reflected ray. This argument was destroyed when observing the same phenomenon with vacuum as the illuminated medium. It is not compatible, either, with the existance of a Brewster's Angle for perpendicular polarized incident waves.

The explanation of this phenomenon can be simply stated involving the matching of the surface impedances of both sides of the separation surface. Althougth the two different media have different characteristic impedances, the surface impedances depend on the incident and refracted angles, such that there is one for which they match, which is the Brewster's Angle.

Considering the theory of the propagation of electromagnetic waves, the formal explanation of the angle of total transmission (Brewster's Angle) is widely presented in the literature. However, only the situation of a parallel polarized incident wave is normally mentioned. We will briefly show that there is also a Brewster's Angle for a perpendicular polarized incident wave, which is a subject that the authors could not find correctly stated in the available international literature.

As shown on Fig. 1, two semi-infinite media are separated by the $\bar{x}\bar{y}$ plane of a rectangular coordinate system. The incident uniform plane wave has the electric field vector linearly polarized normally to the plane of incidence $\bar{y}\bar{z}$, such that it has only the x component, E_{ix}. The angle of incidence is θ_i. The media 1 and 2 are described by their electromagnetic parameters σ-conductivity, ε-permittivity and μ-permeability such that $\varepsilon_{21} = \varepsilon_2/\varepsilon_1$ is the relative

* Do Instituto Superior Técnico da U.T.L. e do Centro de Electrodinâmica do I.N.I.C.
Original recebido para publicação em 15-1-81.

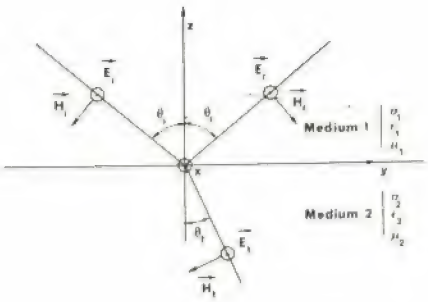


Fig. 1 — Reflection and refraction of a perpendicularly polarized plane wave.

permittivity and $\mu_{21}=\mu_2/\mu_1$ is the relative permeability. The index of refraction of medium 2 relative to medium 1 is

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \sqrt{\frac{j\,\omega\,\mu_2\,(\sigma_2 + j\,\omega\,\varepsilon_2)}{j\,\omega\,\mu_1\,(\sigma_1 + \omega\,\varepsilon_1)}} \qquad (1)$$

and ω is the angular frequency.

The maximum transmission or minimum reflection can be calculated from the reflection factor $K_{r_{pp}}$ for perpendicular polarization, defined as follows on the surface of separation:

$$K_{r_{pp}} = \frac{E_{rxo}}{E_{ixo}} = \frac{\mu_{21}\cos\theta_i - \sqrt{n_{21}^2 - \sin^2\theta_i}}{\mu_{21}\cos\theta_i + \sqrt{n_{21}^2 - \sin^2\theta_i}} \qquad (2)$$

For two dielectric media, expression (2) has a zero for the following incident angle

$$\theta_i = \cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{1-\mu_{21}\,\varepsilon_{21}}{1-\mu_{21}^2}}\right) \qquad (3)$$

which is the Brewster's Angle for perpendicular polarization. Analysing this function, it was concluded that there is a Brewster's Angle for perpendicular polarization when the following conditions exist simultaneously for the media present

$$\begin{aligned} \mu_{21} &< \varepsilon_{21} \\ \mu_{21} &< 1/\varepsilon_{21} \end{aligned} \qquad (4)$$

in the basis of $\mu_{21} < 1$.

Figure 2 shows the corresponding area of the ε_{21}, μ_{21} space, for the case of $\mu_{21} < 1$.

For the hypothesis of $\mu_{21} > 1$, as obvious, we should have $\mu_{21} > \varepsilon_{21}$ and $\mu_{21} > 1/\varepsilon_{21}$.

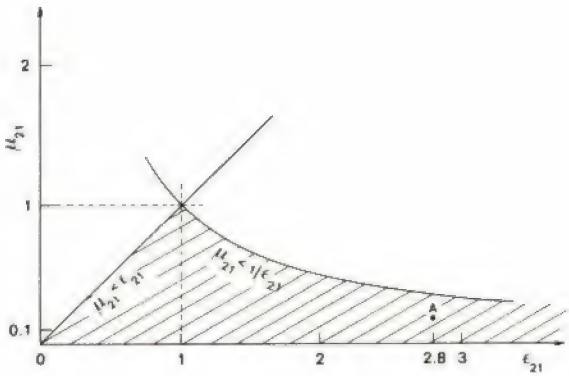


Fig. 2 — $\varepsilon_{21}, \mu_{21}$ space. The shadowed area corresponds to the condition of existence of a Brewster's Angle for perpendicular polarization, for $\mu_{21} < 1$.

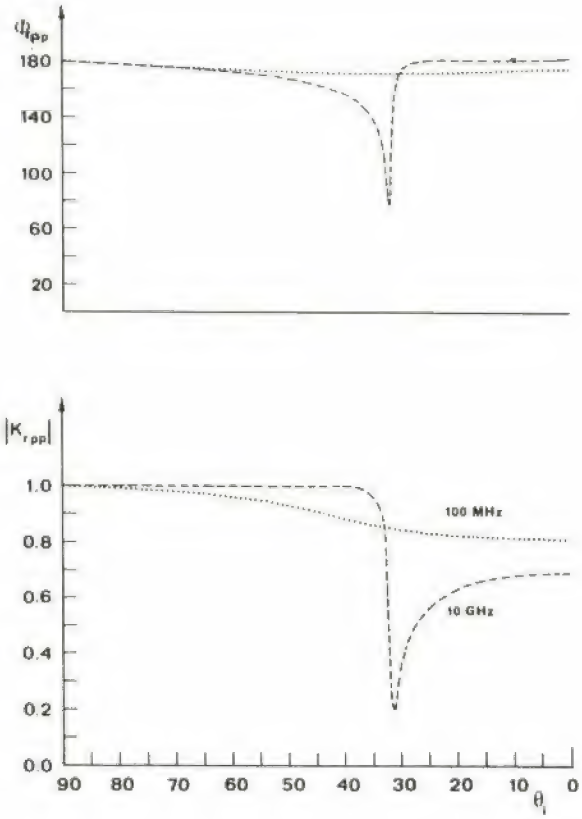


Fig. 3 — Modulus and phase of the reflection factor for perpendicular polarization. $\varepsilon_{21} = 2.8$, $\mu_{21} = 0.1$, $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = 10^{-2}$ S m^{-1}.

When the media are not purely dielectric there is, as for the parallel polarization, an angle of minimum reflection called the pseudo Brewster's Angle.

For the media characterized by the point A on Fig. 2, $\varepsilon_{21}=2.8$ and $\mu_{21}=0.1$, Fig. 3 shows the modulus and phase of the reflection factor for two frequencies. This example considered $\sigma_1=0$ and $\sigma_2=10^{-2}\,\mathrm{S\,m^{-1}}$.

REFERENCES

[1] The New Universal Library — Vol. 2. The Caxton Publishing Company Lmited, London, 1967.

[2] Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, 4th edition, 1968.

AN OPTIMAL POLICY FOR CONTROLLING NON-INTERACTIVE FINITE SETS OF ELEMENTARY PROCESSES

JOSÉ QUINTINO ROGADO,
Full Professor of Instituto Superior Técnico. CVRM (INIC)

ABSTRACT

An optimization method to deal with finite sets of noninteractive elementary processes is presented.

The objective function is the rdtio of the intensive variable to one extensive variable.

The method can be used with any physical discrete systems, where the extensive state variables are non increasing functions of the intensive state variable.

The optimazing path is directely difined avoiding the heavy algorithms usualy used in non-linear programing. It is recomended for situations where very numerous data should be processed, as it riquires reduced computer memory capacity.

SUMÁRIO

Descreve-se método para optimizar conjunto finito de processos elementares não interactivos onde a função objectivo que se oferece é o ratio entre a variável de estado intensiva e uma variável de estado extensiva.

O método, aplicável a diversos sistemas físicos discretos ou discretizáveis onde as variáveis de estado extensivas sejam funções não crescentes da variável de estado intensiva, recorre à definição directa da trajectória optimizante dispensando os pesados algoritmos habitualmente usados em programação não linear. É recomendado para situações onde o número de dados é muito abundante, pois exige reduzida capacidade de memória computacional.

1. Let us consider a discrete system S formed by a finite set of n non-interactive sub-systems, fed by n elementary sources, each one allocated to a sub-system.

At any functioning point, S continuously yields an output if it is continuously fed by an input source made up by the weighed union of the elementary sources. The process carried out on S will be called S process; the ones developed in sub-systems s_i, elementary processes s_i.

In order to be concerned to actual physical situations, it will be assumed that the imput source will be finite. Then, the output product will also be finite.

In many instances the control of the system output can be made using three positive non-independent macroscopic state variables. Two extensive affine ones, X and Y, and an intensive one, Z among which there exists the fundamental relationship.

$$X = ZY \quad : \quad X, Y, Z \subset R_+ \tag{1}$$

Yet, at the elementary level the process carried out by s_i sub-system is controlable by three positive non-independent state variables. The extensive ones, x_i and y_i, and the intensive one, z_i ($: x_i, y_i, z_i \subset R_+$).

In paralel with (1), there are n equivalent relationships, once the "qualities" of each elementary source are fixed:

$$x_i = z_i\, y_i \qquad i \in \{1,2,\dots,n\} \tag{2}$$

Note that elementary sources can belong to a time sequential stream, i.e., a time variable source forming a time series. In this case, the elementary processes actuate sequentially over the source time series.

In any case, as the elementary processes are not interacting, the following stays:

$$\begin{aligned} X &= \lambda^i x_i = \lambda^i y_i z_i \\ Y &= \lambda^i y_i \qquad\qquad i \in \{1,2,\dots n\} \\ Z &= \frac{\lambda^i y_i z_i}{\lambda^i y_i} \qquad \lambda^i \geqslant 0 \quad \sum_{i=1}^{n} \lambda^i = 1 \end{aligned} \tag{3}$$

Where, λ^i are weighting factors to deal with the allocation of the elementary sources into the overall source.

In the sequel, it will be assumed that whatever i is, both x_i and y_i are functions of z_i. This is, s_i processes are such that z_i can be taken as the independent state variables.

Taking into account (3), it is obvious that the S process can be defined using as state variable the vector $\mathbf{Z}\ (z_1, z_2, \dots z_n) : \mathbf{Z} \in R^n_+$:

$$\begin{aligned} X &= X\ (\mathbf{Z}) \\ Y &= Y\ (\mathbf{Z}) \\ Z &= Z\ (\mathbf{Z}) \end{aligned} \tag{4}$$

2. Let assume that the state of any s_i process is defined over a finite set of points $z_{ik} \in R : k \in \{1, \dots, n_i\}$ and that $\{z_{ik}\} \in I_i$, being $I_i \subset R_+$ bound intervals.

Then, the evolution of S can only be known over discrete points of space state corresponding to $\cup \{z_{ik}\}$.

For simplicity sake, the **initial state** of every s_i is defined by $z_i = z_{io}$, such that:

a) z_{io} is an attainable state

b) $\forall\ k \in \{1, \dots, m_i\} : z_{io} \lesssim z_{ik}$, where z_{ik} is any attainable state.

Very often, the **physical meaning of state variables leads to the situation where both x_i and y_i are non-increasing functions of z_i.**

In this case, the initial state variables x_{io} and y_{io} are the upper limits of the respective state variables.

Morever, the initial state of S is defined by Z_o such that:

a) Z_o is an attainable state

b) $\forall$ attainable $Z : Z_o \leq Z$

Considering (3) and assuming that x_i and y_i are non-increasing functions of z_i, the initial state corresponds to $\hat{X} = \sup\{X\}$ and $\hat{Y} = \sup\{Y\}$.

If S is in a certain state Z and is transfered to another state, let assume that two kinds of transitions (trajectories) in state space are possible. The ascending transitions, when Z increases (and X and Y do not increase); the descending ones, when the contrary occurs.

It is obvious that, if S is in the initial state, it can only be changed along an ascending transition.

3. Among all the possible transitions of S, starting from a fixed state, the one ensuring the following maximum local condition

$$\max \left| \frac{\Delta Z}{\Delta X} \right| \tag{5}$$

is called an **optimal transition.**

The physical meaning of an optimal transition is the following: the optimal transition ensures the maximum increasing (decreasing) in the intensive state variable Z with the minimum decreasing (increasing) of extensive variable X.

Of course, the optimal transition can be either ascending or descending.

In order to build up optimal transitions, lets consider the elementary transition of S from states Z_1 to Z_2, only caused by the transition of one elementary process, say s_e, from s_{e1} to s_{e2}.

The extensive state variables of s_e will, thus, undergo the following variations:

$$\delta_{1,2}\, x_e = x_{e2} - x_{e1}$$
$$\delta_{1,2}\, y_e = y_{e2} - y_{e1}$$

By (3) the corresponding variations of S extensive state variables are:

$$\Delta_{1,2}\, X = \lambda^e (x_{e2} - x_{e1}) = \lambda^e\, \delta_{1,2}\, x_e$$
$$\Delta_{1,2}\, Y = \lambda^e (y_{e2} - y_{e1}) = \lambda^e\, \delta_{1,2}\, y_e$$

Theorem I; An elementary transition of s_i from state z_{ik} to state z_{ie} is an ascending transition of the process S from states Z_k to Z_e if and only if:

$$(z_{ik} - Z_k)\, Y_{ik} < (z_{ie} - Z_k)\, y_{ie} \tag{6}$$

Proof: According with (1) and (3), the elementary transition does not cause any transition on S if

$$Z_k \left[\sum_{r=1}^{n} \lambda_r\, y_r + \lambda_i\, (y_{ie} - y_{ir}) \right] =$$
$$= \sum_{r=1}^{n} \lambda_r\, y_r\, z_r + \lambda_i\, (y_{ie}\, z_{ie} - y_{ik}\, z_{ik})$$

which means that

$$Z_k\, \lambda_i\, (y_{ie} - y_{ik}) = \lambda_i\, (y_{ie}\, z_{ie} - y_{ik}\, z_{ik})$$

or

$$y_{ie}\, (z_{ik} - Z_k) = y_{ie}\, (z_{ie} - Z_k)$$

Then, if (6) helds, there is a transition in S from Z_k to Z_e and $Z_e > Z_k$.

Of course, a similar theorem can be demonstrated for the descending transition "mutatis mutandi".

Lemma: If $x_i = 0$, then $y_i = O$. This lemma results imediately from (2) and from the fact that z_i is bound.

Theorem II: If x_i are non-increasing functions of z_i and if $x_i\ (y_i)$ pass in the origin, the functions $y_i\ (x_i)$ are convex functions.

Proof: If $x_i\ (z_i)$ is non-increasing, then.

$$z_i\, (\lambda\, x_i) \geq z_i\, (x_i) \qquad 0 \leq \lambda \leq 1$$

or

$$\frac{y_i\, (\lambda\, x_i)}{\lambda\, x_i} \leq \frac{y_i\, (x_i)}{x_i} \qquad x_i \neq 0$$

or

$$y_i\, (\lambda\, x_i) \leq \lambda\, y_i\, (x_i)$$

which is the condition of convexity for a function passing in the origin.

Corollary: If $y_i\ (x_i)$ passes in the origin and if $x_i\ (z_i)$ is a non-increasing function, $y_i\ (z_i)$ is a non-increasing function.

Proof: By Theorem II, $y_i\ (x_i)$ are convexes, morever they pass in the origin. Then, they are non-decreasing; $x_i\ (z_i)$ are non-increasing. Thus.

$$y_i\ (x_i\ (z_i)) = y_y\ (z_i)$$

are non-increasing functions.

In the sequel, it will be assumed that $y_i\ (x_i)$ pass the origin, in order to be in a actual physical situation. Yet, $x_i\ (z_i)$ and $y_i\ (z_i)$ are non-increasing functions, and $y_i\ (x_i)$ are convex ones.

If, in any elementary process s_i, an ordered relationship is built up.

$$z_{i1} < z_{i2} < \dots < z_{ir} < z_{ir+1} \dots : r \in \{1, 2 \dots n_i\}$$

and if s_i is in the state z_{ir}, obviously, the transition to z_{ir+1} is an ascending one.

Let consider the above mentioned one-step transition operator $E = 1 + \Delta$ and let define the ratio R as follows:

$$R(s_{ir}) = \frac{\delta_{r,r+1}\, y_i}{\delta_{r,r+1}\, x_i} = \frac{\lambda_i\,(y_{i,r+1} - y_{i,r})}{\lambda_i\,(x_{i,r+1} - x_{i,r})} = \frac{y_{i,r+1} - y_{i,r}}{x_{i,r+1} - x_{i,r}}$$

Of course, E causes ascending transitions on process s_i if (6) is fulfilled. The result of the E operator can be mesured by the ratio of increasing of Z in terms of decreasing of X.

It is worthnote that the E operator actuate only ordered sets $\{z_{ir}\}$, as stated above.

4. Lets assume that the process S is in its initial state z_o and that all one-step elementary transitions carried out by E operator are considered.

Theorem III: If the finite set of one-step transitions satisfying (6) is arranged in a decreasing ordered sequente of ratio R, the first possible elementary maximal increasing transition of process S is the one corresponding to the first term of the above mentioned decreasing ordered sequence. Yet the $\hat{X}$ ($\hat{Y}$) thus built up is the upper convex of all X (Y) functions.

Proof: This optimal ascending policy results immediately from Theorems I, and II and from its corollar and from the obvious relationship between $\frac{dz}{dx}$ and $\frac{dy}{dx}$ assuming that Z and Y belong to the L classe functions

$$\frac{dZ}{dX} = \frac{X}{Y^2}\frac{dY}{dX} - \frac{1}{Y}$$

Of course, the optimality principle of Bellman is applied to this policy principle. This means that the policy is valid for any state of the S process giving rise to a recurrent policy.

An optimal descending policy can be demonstrated in similar terms "mutatis mutandi".

5. The presented optimal policy principle allows to build up he optimal trajectory of S process avoiding either the use of strong combinatory algorithms or the combersome non-linear optimization methods, when the envolved functions are not affine.

As a matter of fact, it delivers an easy way for constructing the upper convex of all X (Y) functions with relatively small computer memory consumption.

CONDUTIVIDADES IÓNICA E ELECTRÓNICA DUM ÓXIDO PURO MOy COM DESORDEM DE SCHÖTTKY *

C. A. C. SEQUEIRA

Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

RESUMO

Usando o método de aproximação de Brouwer, calculam-se as concentrações de defeitos para o caso dum óxido puro MO_y com desordem de Schöttky em função da pressão parcial do oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido. As expressões matemáticas das condutividades iónica e electrónica, bem como do número de transporte, que se podem deduzir das concentrações são também apresentadas.

ABSTRACT

Appropriate defect reactions are formulated and equilibrium defect concentrations for a pure metal oxide MO_y with Schöttky disorder in equilibrium with a surrounding oxygen gas phase are calculated using the Brouwer's method of approximation. Mathematical expressions for the conductivities and transport numbers of the predominating ionic and electronic charge carriers are also deduced.

INTRODUÇÃO

Seguindo o método de aproximação de Brouwer, o qual constitui uma ferramenta típica na análise prática de problemas de química do estado sólido [1], apresenta-se neste artigo o cálculo das concentrações de defeitos para o caso dum óxido puro MO_y com desordem de Schöttky em função da pressão parcial de oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido. Estabelecem-se também as expressões das condutividades, bem como dos números de transporte, que se derivam prontamente das relações das concentrações. Trata-se duma situação já analisada por Tallan e colaboradores [2] para compostos de fórmula geral M_2X_5, MX, M_2X, M_2X_3 e MX_2, mas que no presente trabalho é generalizada a óxidos do tipo MO_y com y = 1/2, 1, 3/2, 2, etc.

Simplifica-se este estudo admitindo que o óxido MO_y é essencialmente iónico, possuindo os seus defeitos pontuais cargas efectivas normais (isto é, não se considera a ionização desses defeitos) e que não existe associação de defeitos. Trata-se duma situação bastante frequente em estudos de sistemas do tipo óxido-gás a altas temperaturas.

Para facilitar a comparação com outros trabalhos publicados sobre assuntos análogos, usa-se a notação atómica de Kröger e Vink [3].

EXPRESSÕES DAS CONCENTRAÇÕES

O sistema $MO_y - O_2$ a alta temperatura, no caso em consideração em que, portanto, a desordem predominante é uma desordem de Schöttky, é sede dos seguintes equilíbrios:

---

* Comunicação ao IV Simpósio Brasileiro de Electroquímica e Electroanalítica, São Carlos, Brasil, Abril de 1984.

original recebido para publicação em 19/6/84

$$O = e' + h^{\cdot} \quad (1)$$

$$\frac{y}{2} O_2 = V_M^{2y'} + 2yh^{\cdot} + yO_O \quad (2)$$

$$O = V_M^{2y'} + yV_O^{\cdot\cdot} \quad (3)$$

em que O_O representa um átomo de O num lugar normal da rede cristalina do óxido MO_y, $V_M^{2y'}$ representa uma lacuna de M dotada de carga efectiva $-2y$, $V_O^{\cdot\cdot}$ representa uma lacuna de oxigénio dotada da carga efectiva $+2$, e' e $h^{\cdot}$ representam electrões livres e buracos de electrões com as cargas efectivas -1 e $+1$, respectivamente, e O designa o cristal perfeito MO_y. Designando por K_1, K_2, K_3 as constantes de equilíbrio correspondentes respectivamente às relações (1), (2) e (3), por $P(O_2)$ a pressão de oxigénio e por n e p as concentrações de electrões livres e buracos de electrões, podem deduzir-se as três relações seguintes:

$$n.\,p = K_1 \quad (4)$$

$$|V_M^{2y'}| \cdot p^{2y} = K_2\, P(O_2)^{y/2} \quad (5)$$

$$|V_M^{2y'}|\,|V_O^{\cdot\cdot}|^{\,y} = K_3 \quad (6)$$

em que as concentrações dos diversos elementos estruturais se exprimem em fracções de lugares da rede cristalina. Às relações básicas acabadas de escrever, pode juntar-se uma 4.ª relação tradutora da electroneutralidade do sistema, a qual se escreve:

$$2y\,|V_M^{2y'}| + n = 2\,|V_O^{\cdot\cdot}| + p \quad (7)$$

Resulta então um sistema de quatro equações a quatro incógnitas — as concentrações n,p, $|V^{2y'}|$ e $|V_O|$ — que são calculáveis a uma dada temperatura T, em função de $P(O_2)$ e das constantes K_1, K_2 e K_3. De acordo com o método de aproximação de Brouwer [4] o cálculo pode simplificar-se desde que se considerem domínios de $P(O_2)$ tais que em cada membro da relação (7) só uma das concentrações seja predominante. Obtêm-se assim três simplificações possíveis:

1. Domínio de $P(O_2)$ elevadas — neste caso o equilíbrio (2) está muito deslocado para a direita, resultando $p \gg n$ e $|V_M^{2y'}| \gg |V_O^{\cdot\cdot}|$. A equação de neutralidade reduz-se a:

   $$2y\,|V_M^{2y'}| \simeq p$$

2. Domínio de $P(O_2)$ fracas — agora tem-se $p \ll n$ e $|V_M^{2y'}| \ll |V_O^{\cdot\cdot}$ de modo que a relação de electroneutralidade se reduz a:

   $$2\,|V_O^{\cdot\cdot}| \simeq n$$

3. Domínio de $P(O_2)$ intermédias — neste caso é preciso distinguir duas situações:

   (a) Se $K_1 \gg K_3$, $n \gg |V_M^{2y'}|$ e $p \gg |V_O^{\cdot\cdot}|$, de modo que a equação de neutralidade se reduz a:

   $$n \simeq p$$

   (b) Se $K_1 \ll K_3$, $n \ll |V_M^{2y'}|$ e $p \ll |V_O^{\cdot\cdot}|$, vindo para a equação de neutralidade a relação:

   $$y\,|V_M^{2y'}| \simeq |V_O^{\cdot\cdot}|$$

No domínio de $P(O_2)$ elevadas predominam as lacunas de M e os buracos de electrões complementares, de modo que os óxidos se comportam como não estequiométricos com déficit de metal ($M_{1-x}O_y$). Como exemplos de óxidos que apresentam déficit de metal e apreciável condutividade iónica a pressões parciais de oxigénio elevadas podem referir-se o V_2O_3, Cu_2O, NiO, etc. Note-se que o NiO é aproximadamente estequiométrico a fracas pressões parciais de oxigénio o que está de acordo com o facto de que num mesmo óxido se podem observar diferentes «situações defeituosas», consoante a pressão de oxigénio da atmosfera envolvente do óxido.

No domínio de $P(O_2)$ fracas predominam as lacunas de oxigénio e os electrões complementares, havendo um afastamento da estequiometria que se traduz pelo aparecimento de redes $M_{1+x}O_y$ com déficit de oxigénio. No caso destes compostos (condutores mistos), observa-se uma transição da sua condutividade electrónica do tipo p a elevadas $P(O_2)$ para uma condutividade do tipo n a baixas $P(O_2)$. Esta situação é típica do Ta_2O_5, V_2O_5, ZrO_2, etc.

No domínio de $P(O_2)$ intermédias, para o qual se tem $K_1 \gg K_3$, $|V_M^{2y'}|$ aumenta e $|V_O^{\cdot\cdot}|$ diminui à medida que $P(O_2)$ aumenta, enquanto que n e p permanecem constantes. Trata-se duma situação particularmente importante nos sistemas de óxidos em que a ionização intrínseca é elevada sendo mais importante que os desvios à estequiometria, predominando as concentrações dos portadores electrónicos na rede cristalina (ex. $CaO - ZrO_2$ a altas temperaturas).

Finalmente, no domínio para o qual se tem $K_1 \ll K_3$, n decresce e p aumenta à medida que $P(O_2)$ aumenta, enquanto que $|V_O^{\cdot\cdot}|$ e $|V_M^{2y'}|$ permanecem constantes. É uma situação típica de electrólitos sólidos em que predominam os defeitos de Schöttky. Como exemplo, pode referir-se a tória pura que exibe condutividade iónica predominante a pressões parciais de oxigénio muito reduzidas.

No quadro I mostram-se os resultados obtidos por resolução do sistema de equações resultantes para os diversos domínios de pressão parcial do oxigénio em que se desdobrou a condição de electroneutralidade para o caso em estudo.

EXPRESSÕES DAS CONDUTIVIDADES

A condutividade eléctrica dum cristal deve-se à presença de defeitos pontuais carregados na rede cristalina, defeitos esses que podem ser de natureza electrónica (e′ ou h˙) ou atómica (p. ex., $V_M^{2y'}$ e $V_O^{\cdot\cdot}$). A condutividade eléctrica devida a uma partícula carregada i está ligada à mobilidade desta partícula pela relação: $\sigma = c_i\, z_i\, e\, v_i$, onde c_i é a concentração, z_i a valência, v_i a mobilidade da partícula i e e é a carga do electrão. Uma vez que para os óxidos MO_y que estamos a tratar, a corrente iónica é transportada por lacunas de O e de M, sendo os electrões livres e os buracos de electrões os responsáveis pela corrente electrónica, pode escrever-se:

$$\sigma_{io} = \sigma(V_M^{2y'}) + \sigma(V_O^{\cdot\cdot}) \qquad \sigma_{el} = \sigma(e') + \sigma(h^{\cdot})$$

em que $\sigma(V_M^{2y'})$, $\sigma(V_O^{\cdot\cdot})$, $\sigma(e^{\prime})$ e $\sigma(h^{\cdot})$ são as condutividades das partículas $V_M^{2y'}$, $V_O^{\cdot\cdot}$, e′ e h˙, respectivamente.

Representando as mobilidades dos electrões, dos buracos de electrões, das lacunas catiónicas e aniónicas por v(e′), v(h˙), $v(V_M^{2y'})$ e $v(V_O^{\cdot\cdot})$, respectivamente, e atendendo à forma como estamos a definir as concentrações de defeitos, podemos então exprimir as condutividades iónica e electrónica, σ_{io} e σ_{el}, pelas relações que constam da Tabela I, em que K_4, K_5, K_6 e K_7 são constantes dadas pelos valores tabelados, para as diferentes aproximações da condição de neutralidade Se a mobilidade dum defeito é independente da sua concentração, a condutividade resultante é directamente proporcional a essa concentração. Esta proporcionalidade verifica-se geralmente no caso dos óxidos puros desde que a concentração em defeitos carregados seja reduzida. Então, as equações da Tabela I permitem exprimir as leis de variação das condutividades iónica e electrónica em função da pressão parcial de oxigénio em equilíbrio com o óxido, tendo as suas variações logarítmicas um andamento aproximadamente rectilíneo e análogo ao que se obtém nas mesmas condições para as concentrações de defeitos em função de $P(O_2)$.

EXPRESSÕES DOS NÚMEROS DE TRANSPORTE

Num composto inorgânico de condução mista, os números de transporte das espécies iónicas e electró-

Tabela I Expressões deduzidas para as várias aproximações da condição de neutralidade.

Domínio de Conc	$2y\lvert V_M^{2y'}\rvert = p$	$2\lvert V_O^{\cdot\cdot}\rvert = n$	$n = p$	$y\lvert V_M^{2y'}\rvert = \lvert V_O^{\cdot\cdot}\rvert$
n	$K_1 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{-1/(2y+1)} P(O_2)^{-y/2(2y+1)}$	$2^{1/3} (K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/2y})^{2/3} P(O_2)^{-1/6}$	$K_1^{1/2}$	$y^{-1/2(y+1)} K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/2y(y+1)} P(O_2)^{-1/4}$
p	$K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{1/(2y+1)} P(O_2)^{y/2(2y+1)}$	$2^{-1/3} (K_1^{-1/2} K_2^{-1/2y} K_3^{1/2y})^{-2/3} P(O_2)^{1/6}$	$K_1^{1/2}$	$y^{1/2(y+1)} K_2^{1/2y} K_3^{-1/2y(y+1)} P(O_2)^{1/4}$
$\lvert V_M^{2y'}\rvert$	$K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{-2y/(2y+1)} P(O_2)^{y/2(2y+1)}$	$2^{-2y/3} (K_1^{-y} K_2^{1/2} K_3)^{2/3} P(O_2)^{y/6}$	$K_1^{-y} K_2 P(O_2)^{y/2}$	$y^{-y/(y+1)} K_3^{1/(y+1)}$
$\lvert V_O^{\cdot\cdot}\rvert$	$(2y K_2^{-1/2})^{2/(2y+1)} K_3^{1/y} P(O_2)^{-1/2(2y+1)}$	$2^{-2/3} (K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/2y})^{2/3} P(O_2)^{-1/6}$	$K_1 K_2^{-1/y} K_3^{1/y} P(O_2)^{-1/2}$	$(y K_3)^{1/(y+1)}$
K_4	$(2y K_2)^{1/(2y+1)} v(V_M^{2y'})$	$2^{(2y+3)/3} y (K_1^{-y} K_2^{1/2} K_3)^{2/3} v(V_M^{2y'})$	$2y K_1^{-y} K_2 v(V_M^{2y'})$	$2(y K_3)^{1/(y+1)} v(V_M^{2y'})$
K_5	$(2^{(2y+3)/2} y K_2^{-1/2y})^{2/(2y+1)} K_3^{1/y} v(V_O^{\cdot\cdot})$	$2^{1/3} (K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/2y})^{2/3} v(V_O^{\cdot\cdot})$	$2 K_1 K_2^{-1/y} K_3^{1/3} v(V_O^{\cdot\cdot})$	$2(y K_3)^{1/(y+1)} v(V_O^{\cdot\cdot})$
K_6	$K_1 (2y K_2)^{-1/(2y+1)} v(e')$	$2^{1/3} (K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/2y})^{2/3} v(e')$	$K_1^{1/2} v(e')$	$y^{1/2(y+1)} K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/2y(y+1)} v(e')$
K_7	$(2y K_2)^{1/(2y+1)} v(h^{\cdot})$	$2^{-1/3} (K_1^{1/2} K_2^{1/2y} K_3^{1/2y})^{-2/3} v(h^{\cdot})$	$K_1^{1/2} v(h^{\cdot})$	$y^{1/2(y+1)} K_2^{1/2y} K_3^{-1/2y(y+1)} v(h^{\cdot})$
σ_{io}	$K_4 P(O_2)^{y/2(2y+1)} + K_5 P(O_2)^{-1/2(2y+1)}$	$K_4 P(O_2)^{y/6} + K_5 P(O_2)^{-1/6}$	$K_4 P(O_2)^{y/2} + K_5 P(O_2)^{-1/2}$	$K_4 + K_5$
σ_{el}	$K_6 P(O_2)^{-y/2(2y+1)} + K_7 P(O_2)^{y/2(2y+1)}$	$K_6 P(O_2)^{-1/6} + K_7 P(O_2)^{1/6}$	$K_6 + K_7$	$K_6 P(O_2)^{-1/4} + K_7 P(O_2)^{1/4}$

nicas, t_{io} e t_{el}, estão ligados às condutividades pelas relações:

$$t_{io} = \sigma_{io}/\sigma \qquad t_{el} = \sigma_{el}/\sigma$$

uma vez que $\sigma = \sigma_{io} + \sigma_{el} = \sigma(t_{io} + t_{el})$, com $t_{io} + t_{el} = 1$. Por conseguinte, as expressões matemáticas do número de transporte podem deduzir-se facilmente a partir das relações das condutividades electrónica e iónica, acabadas de estabelecer. Tem-se, para os números de transporte:

1. Caso em que $2y\,|V_M^{2y'}| \simeq p$

$$t_{io} = \frac{K_4\,P(O_2)^{-y} + K_5}{(K_4 + K_7)\,P(O_2)^{-y} + K_5 + K_6\,P(O_2)^{y}}$$

$$t_{el} = \frac{K_6\,P(O_2)^{+y} + K_7\,P(O_2)^{-y}}{(K_4 + K_7)\,P(O_2)^{-y} + K_5 + K_6\,P(O_2)^{y}}$$

2. Caso em que $2\,|V_O^{\cdot\cdot}| \simeq n$

$$t_{io} = \frac{K_4 + K_5\,P(O_2)^{-1/y}}{K_4 + (K_5 + K_6)\,P(O_2)^{-1/y} + K_7\,P(O_2)^{1/y}}$$

$$t_{el} = \frac{K_6\,P(O_2)^{-1/y} + K_7\,P(O_2)^{1/y}}{K_4 + (K_5 + K_6)\,P(O_2)^{-1/y} + K_7\,P(O_2)^{1/y}}$$

3. Caso em que $n \simeq p$

$$t_{io} = \frac{K_4\,P(O_2)^{y/2} + K_5\,P(O_2)^{-1/2}}{K_4\,P(O_2)^{y/2} + K_5\,P(O_2)^{-1/2} + K_6 + K_7}$$

$$t_{el} = \frac{K_6 + K_7}{K_4\,P(O_2)^{y/2} + K_5\,P(O_2)^{-1/2} + K_6 + K_7}$$

4. Caso em que $y\,|V_M^{2y'}| \simeq |V_O^{\cdot\cdot}|$

$$t_{io} = \frac{K_4 + K_5}{K_4 + K_5 + K_6\,P(O_2)^{-1/4} + K_7\,P(O_2)^{1/4}}$$

$$t_{el} = \frac{K_6\,P(O_2)^{-1/4} + K_7\,P(O_2)^{1/4}}{K_4 + K_5 + K_6\,P(O_2)^{-1/4} + K_7\,P(O_2)^{1/4}}$$

As expressões aqui deduzidas, embora constituam uma solução aproximada, permitem determinar, duma maneira simples e bastante rigorosa, propriedades de óxidos MO_y e processos neles ocorrentes como os de transferência de massa, reacções óxido-gás, etc., facilitando a discussão prática de inúmeros problemas de química do estado sólido, como refere Kröger [1]. No caso particular que tratámos de que já se fez uma comunicação [5], os cálculos apresentados constituem um primeiro approach a um estudo mais geral sobre as propriedades eléctricas de sólidos a alta temperatura.

REFERÊNCIAS

[1] F. A. KRÖGER, «The Chemistry of Imperfect Crystals», Vol. 2, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, (1974).

[2] N. M. TALLAN, H. C. GRAHAM. R. W. WEST e W. C. TRIPP, «Relations between point defects in pure and doped compounds M_2X_5, MX, M_2X_3 and MX_2», Office of Aerospace Research Reports, respectivamente. ARL67-0115, 67-0147, 68-0186, 68-0187 e 68-0188.

[3] F. A. KRÖGER e H. J. VINK, «Solid State Physics», Vol. 3, p. 308, Acad. Press Inc. Publishers, New York, (1956).

[4] G. BROUWER, Philips Res. Repts. 9, 366 (1954).

[5] C. A. C. SEQUEIRA, 5.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Comunicação C29.20, Porto, (Março/Abril, 1982).

A SIMPLE PROCEDURE TO IMPLEMENT THE TWO STUBS AND $\lambda/4$ LINE IMPEDANCE MATCHING METHOD

J. FIGANIER
A. M. BARBOSA

Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores,
Secção de Propagação e Radiação e Centro de Análise e Processamento de Sinais
Instituto Superior Técnico

RESUMO

Nesta nota descreve-se um procedimento para conseguir a adaptação de impedâncias com a montagem clássica constituída por dois «stubs» e uma linha de $\lambda/4$ de comprimento. Verifica-se por meio de exemplos que a convergência é rápida em quase todos os casos e que a simplicidade do processo permite que seja utilizado por operadores sem qualificações especiais.

ABSTRACT

In this note a simple procedure to match a load to a transmission line with the two stubs and $\lambda/4$ line set up is described. This procedure is normally quickly convergent and can be carried even by untrained operators.

1. INTRODUCTION

The use of a set up consisting of two stubs and a quarter wavelength fixed line to match a load to a transmission line at a given frequency is well known [1]. The appropriate lengths of the stubs are easily calculated as long as the admittance of the load is known and in many instances the implementation of the set up presents no difficulties.

However there are cases in which this is not true. One such case arises when coaxial air-filled lines are used. In these lines the central conductor is supported by dielectric beads with the effect that electrical length is not simply converted to mechanical length but depends on the number of beads (of uncertain permittivity) inserted in the line and in the connecting Ts. Thus same amount of fiddling is needed to translate one length into the other, resulting in time consuming and in the possibility of making mistakes when determining the length of the stubs and of the quarter wavelength line itself.

Most often, as a result, when the set up is tested, the matching is very far from being reached and the final position must still be obtained by trial and error.

We have had this experience repeatedly in the laboratory classes where often the students were unable to obtain the match, with the ensuing frustration. Thus we were led to devise a simple 'non think' matching procedure entailing only SWR measurements and without requiring any previous settings of stub length. Moreover in most cases it converges quickly to a predetermined value of the SWR.

In spite of its extreme simplicity this procedure has not been mentioned and much less its convergence studied before, as far as the authors are aware. As it may be useful in situations not only as the one mentioned above but also where non technical staff is used, it was decided to publish this short note.

2. DESCRIPTION OF THE PROCEDURE

The procedure consists simply in adjusting, in successive steps, each stub in alternance in such a way as to obtain a minimum SWR each time.

As a preliminary step and just for the sake of

Original recebido para publicação em 11/12/84.

the argument, we assume that, stub A (fig. 1) is adjusted so as to reduce to zero its input admittance (open-circuit). Then the first step consists of varying stub B until minimum SWR is measured in the transmission line. In the second step it is the length of stub A that is changed until a new minimum SWR ensues. In the third step it is again the turn of stub B to be changed, and so on.

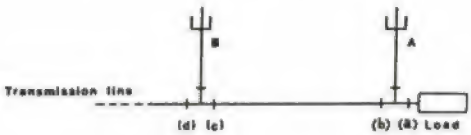


Fig. 1

In figures 2 several examples of matching by this procedure are shown. In figure 2a the paths P_i represent the locus of the admittance at terminal plane (d) (fig. 1) when the length of stub B is changed and the paths Q_i represent the locus of the admittance at the same terminal plane when the length of stub A is changed. Path R represents the locus of the admittance seen at terminal plane (b) when the length of sutb A is changed and path S is its image at terminal plane (c). In the remaining figures these notations have been omitted.

It can be seen that this procedure is convergent to the center of the Smith chart (i.e, matching): by varying stub A each time in such a way as to minimize the SWR on plane (d) the point representing the admittance at plane (d) falls on a constant conductance curve which every time is nearer to the curve of conductance $g = 1$ (except, of course, when this point is on the curve $g = 1$ itself).

As can be seen the procedure converges quickly in the sense that few steps are needed to transform an original load with a large SWR to a final load

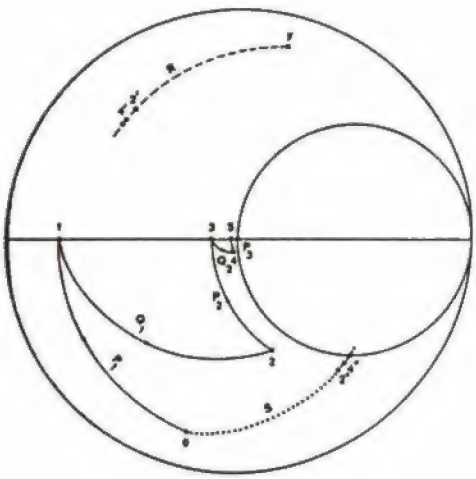


Fig. 2a

	y_A	y_B	SWR
STEP 5	-0,61	1,99	1,08
EXACT	-0,61	2,00	1

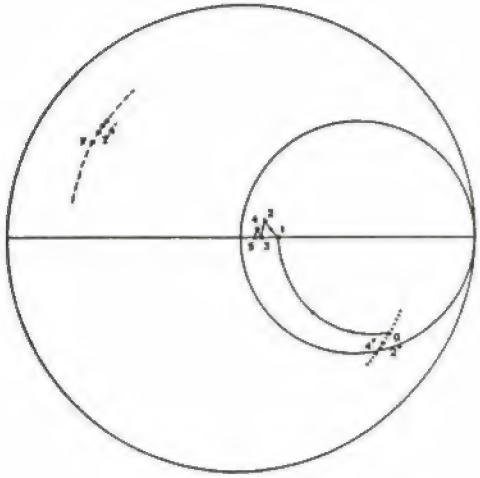


Fig. 2b

	y_A	y_B	SWR
STEP 5	0,06	2,48	1,15
EXACT	0,06	2,42	1

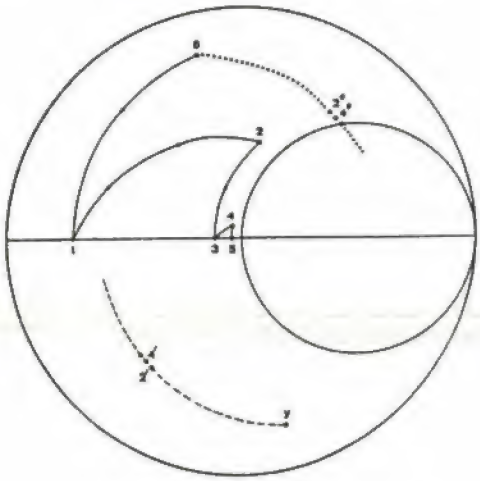


Fig. 2c

	y_A	y_B	SWR
STEP 5	-0,78	-1,72	1,08
EXACT	-0,82	-1,75	1

with small SWR. On the other hand the procedure is experimentally straighforward: the minimum SWR to be obtained in each step is easily identified and even if the exact location of the minimum SWR may be difficult to obtain (as is the case, for example, in step number 2 of figure 2c) the convergence is not greatly affected.

Now it should be obvious that the initial value of stub A is of no consequence as its initial admittance can always be assumed to be included in the value of the load admittance.

3. SPECIAL CASES

Some special cases need attention. One of them arises when the load admittance is real. In the general case, as can be noticed from the previous examples, step 1 brings the admittance at terminal plane (d) to a real value. Thus in the present case this step is omitted. But then, as can be easily verified,

the change of stub A in any of the two possible directions has the effect of increasing the SWR leaving the idea that matching is impossible. There is neverthless a simple remedy that consists in giving to the admittance of the load a reactive component using stub A for this purpose. Then step 1 follows as for any other load.

When the load is almost real convergence is still possible but becames very slow: see fig. 3. The remedy is again to give a larger reactive part to the load with the help of stub A.

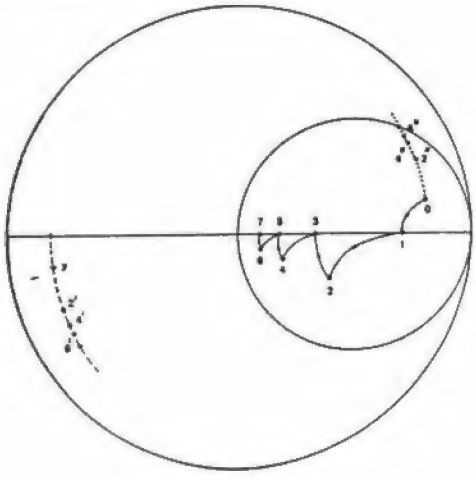


Fig. 3

	y_A	y_B	SWR
STEP 7	0,18	-3,38	1.22
EXACT	0,22	-2,90	1

In the conditions described in the introduction it happens quite often that the fixed line is electrically different from $\lambda/4$. As is known, matching with the two stubs and fixed length line set up is still possible, but as can be seen from the comparison of figures 4 drawn for a $\lambda/8$ fixed line with figures 2 drawn for a $\lambda/4$ fixed line, the convergence becomes slower. Thus as far as convergence is concerned, it is advantageous to use a, as near as possible, quarter wavelength fixed line.

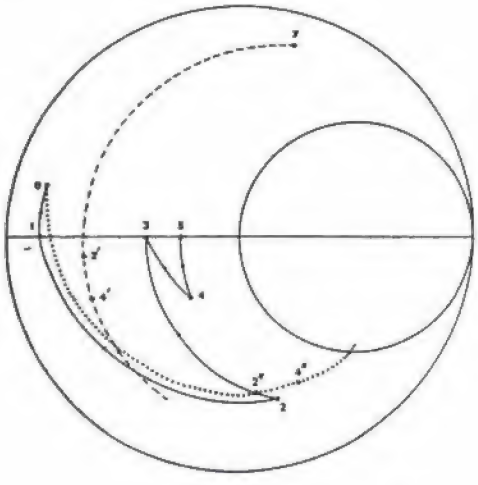


Fig. 4a

	y_A	y_B	SWR
STEP 5	1,48	1,42	1,65
EXACT	1,88	1,90	1

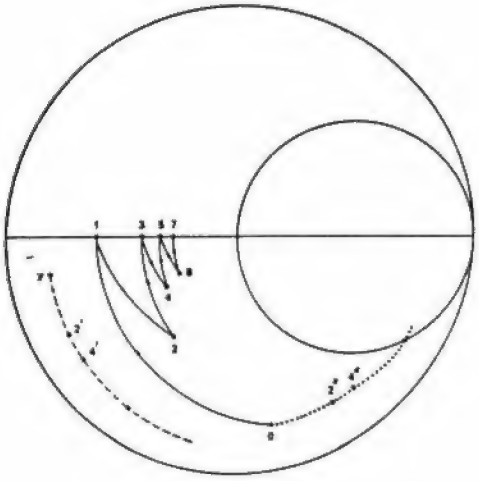


Fig. 4b

	y_A	y_B	SWR
STEP 5	0,25	1,82	2,0
EXACT	0,55	3,20	1

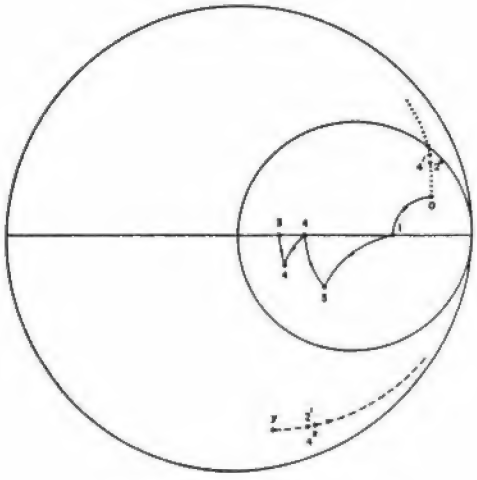


Fig. 4c

	y_A	y_B	SWR
STEP 5	0,30	-4,20	1,45
EXACT	0,42	-4,00	1

4. THE SECOND SOLUTION

It is well known that, for each load admittance that can be matched, this set up has two solutions in the sense that matching is obtained for two different pairs of values of the admittance of the stubs [1]. However the procedure described before converges without ambiguity to only one of these two solutions.

To find the other solution a divergent step must be introduced somewhere. An example is shown in figure 5 in which the admittance to be matched is the same as in figure 2a. Now, it is the admittance of stub B that is assumed to be initially zero and a first convergent step is taken with stub A. But then the second step (with stub B) is divergent and stops at an arbitrary value of stub B admittance. Onwards the other steps always converge to the central point of the Smith chart.

Clearly this procedure looses the deterministic characteristic of the previous one: in step 2 there

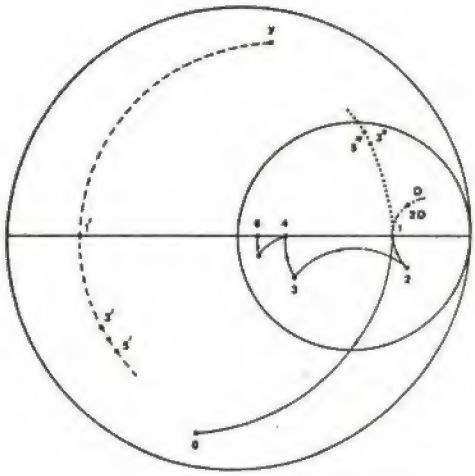


Fig. 5

	y_A	y_B	SWR
STEP 6	-1,55	-2,2	1,23
EXACT	-1,60	-2,00	1

is no way of choosing the sense in which stub B must be changed to lead to a converging situation (either to points 2 or 2D in the figure) and there is no rule saying when to stop changing the length of this stub. Thus it does not seem to be of much practical interest.

5. CONCLUSIONS

A simple matching procedure for a two stub and quarter wavelength fixed line has been described. It is seen, through various examples, that in most cases the procedure converges quickly when the fixed length line is equal or near to $\lambda/4$ and more slowly when it departs from this value. The procedure has the following advantages: (i) it does not need any previous calculations or initial settings (except for one of the stubs which must be at open circuit or near): as a consequence it does not entail the translation of electrical lengths into mechanical ones and the exact length of the fixed length line is of secondary importance; (ii) it is very simple to follow as it implies only the measurement of standing wave ratios — as a matter of fact it can be executed by an operator without special training.

Several years of experience in the laboratory classes have shown that the procedure is effective.

REFERENCES

[1] COLLIN, R. E. — Foundations for Microwave Engineering, Section 5.3, 1966, McGraw-Hill.

THERMAL RECTIFICATION IN EXTENDED CAVITIES

J. M. M. BARATA,
D. F. G. DURÃO

Instituto Superior Técnico, Mechanical Engineering Department

RESUMO

Um programa numérico que resolve as equações da energia, função de corrente e vorticidade foi usado para quantificar o efeito do número de Raleigh e geometria na rectificação térmica em cavidades.

ABSTRACT

A numerical program solving the energy, stream--function and vorticity equations was used to quantify the effect of Raleigh number and geometry in the thermal rectification obtained with extended cavities.

INTRODUCTION

Available information on the velocity field and heat transfer in square and rectangular cavities has been lately published most related with insulation and solar energy absorvers (Barata, Durão and Reis, 1983; Koutsoheras and Charters, 1977; Lopes, 1981; Ozoe, Sayama and Churchill, 1974; Quere Humphrey and Sherman, 1981; Shiralkar and Tien, 1982).

The present work is motivated by the desire of knowing the capabilities of using cavities to improve the heat conservation and insultion of buildings. It is pretended to quantify the increase of thermal rectification in extended cavities as these shown in Fig. 1.

original recebido para publicação em 20/1/85

Barata et al (1983) have already shown that the additional spaces acting on the fluid movement and convection increase the thermal rectification.

A numerical program solving differential equations for energy, stream-function and vorticity was used to obtain the velocity and temperature fields from which the Nusselt number was computed. Grides of 32×32 points were used and the conversion was tested and optimized considering square cavities (Barata et al, 1983).

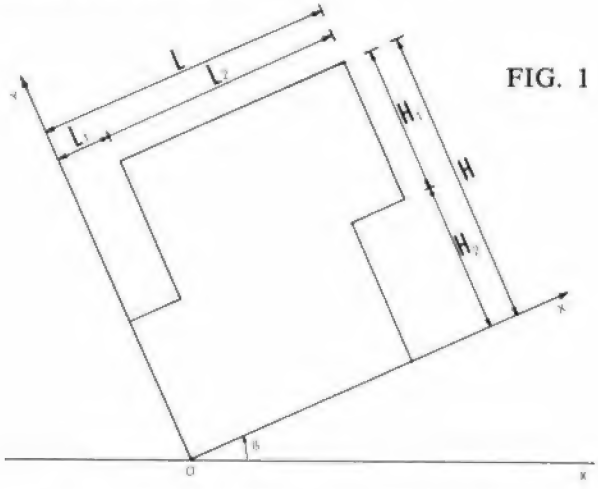


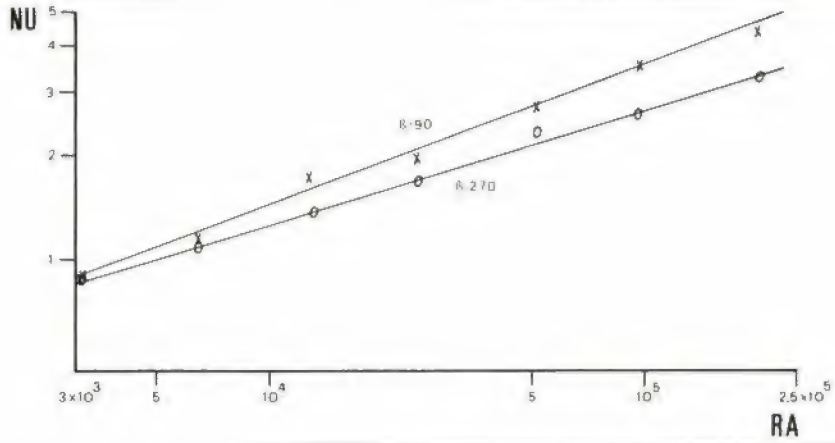
FIG. 1

Next section presents the solved equations and the conclusions follow the section were the numerical and experimental results are introduced and discussed.

SOLVED EQUATIONS

The following non-dimensional Navier-Stokes energy and continuity equations were solved:

FIG. 2



$$\frac{1}{Pr}\left(u\frac{\partial w}{\partial x}+v\frac{\partial w}{\partial y}\right)=\nabla^2 w+$$

$$+\,Ra\left(\frac{\partial T}{\partial x}\cos\beta-\frac{\partial T}{\partial y}\sin\beta\right)$$

$$u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}=\nabla^2 T$$

$$w=-\nabla^2\psi$$

$$u=\frac{\partial\psi}{\partial y}$$

$$v=-\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

RESULTS AND DISCUSSION

The next figures represent a set of results which report the main pictures of the detailed investigation carried on. Fig. 2 shows for $H_1=H/2$ and $L_1=L/5$ the dependence of Nusselt number on Raleigh number for Ra between 3×10^3 and 2×10^5. The results are presented for values of β (rotation of the coordinate system) equal to 90 and 270 degrees which corresponds to the inversion of gradients, i.e. the substitution of cold surface by hot surface and vice-versa. An example of such conditions is the alternation of days and nights and the consequently inversion of heat fluxes verified in the wall of buildings.

In can be recognized that the thermal rectifica tion is present and the efficiency, defined as

$$\eta=\frac{Nu_{(\beta=90)}-Nu_{(\beta=270)}}{Nu_{(\beta=90)}}$$

increases with Raleigh number. For Ra 5×10^4, verified in practical situations with low surface temperatura differences (ΔT), the efficiency rounds 23%. The variation of Nu and η with Ra is:

$$(\beta=90)\quad Nu=0.0402\ Ra^{0.390}$$

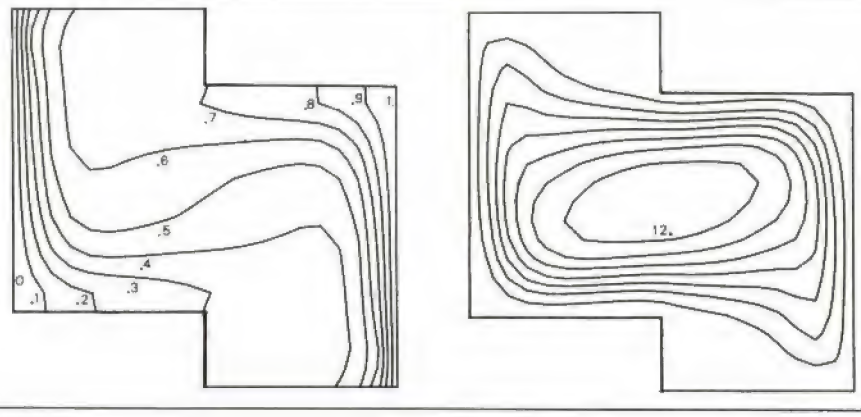
$$(\beta=270)\quad Nu=0.0685\ Ra^{0.317}$$

$$\eta=1-1.705\ Ra^{-0.0733}$$

The efficiency obtained with Ra = 50 000 and $H_1/H_2=1.5$ is 19.6%; further investigation demonstrated that the maximum efficiency corresponds to values of $H_1=H_2$. Fortunately this geometry is the one that can be feasible and easily manufactured.

Fig. 3.1 and 3.2 show for adiabatic top and bottom walls, $H_1=H_2$, $L_1=L/5$, Ra = 2.7×10^5 and $T_{hot}/T_{cold}=30/10$ (Pr = .71) isolines of non-

FIG. 3.1



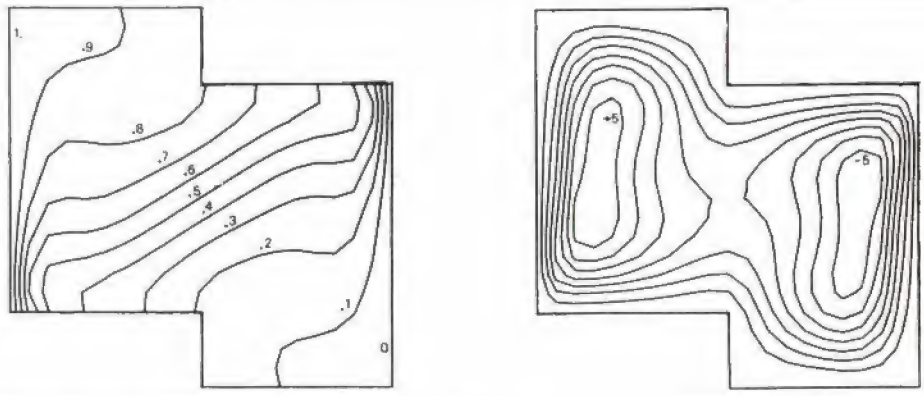


FIG. 3.2

-dimensionalized stream-function and temperature corresponding to $\beta = 90°$ and $270°$ respectively.

They visualize the flow for cases of favourable and non-favourable heat-transfer. For $\beta = 90°$ the resulting Nu is 4.30 in contrast to the value of 2.95 obtained for $\beta = 270°$ ($\eta = 31.4\%$). This large thermal rectification is due to the existance, for $\beta = 270°$, of two vortexes which by creating two quasi-independent flows diminuish the mass and heat transfer between the two isothermal walls. For the geometry of Fig. 4, Table 1 introduces the effect of ΔT.

Fig. 4 and Table 2 present the influence of H/L indicating the existance of a maximum value of η for H/L around 1.5. It should be emphasized that the elongation of the cavities also causes an important diminution of the heat transfer even for $\beta = 90°$.

TABLE 1 — **Effect of ΔT on η**

ΔT	Nu ($\beta = 90°$)	Nu ($\beta = 270°$)	η
5	2.873	2.448	14.8%
10	3.660	2.620	28.4%
15	3.930	2.742	30.2%
20	4.300	2.950	31.4%

TABLE 2 — **Effect of H/L on η**

H/L	Nu ($\beta = 90°$)	Nu ($\beta = 270°$)	η
1	2.873	2.448	14.8%
2	1.791	1.401	21.8%
3	.965	.899	6.8%

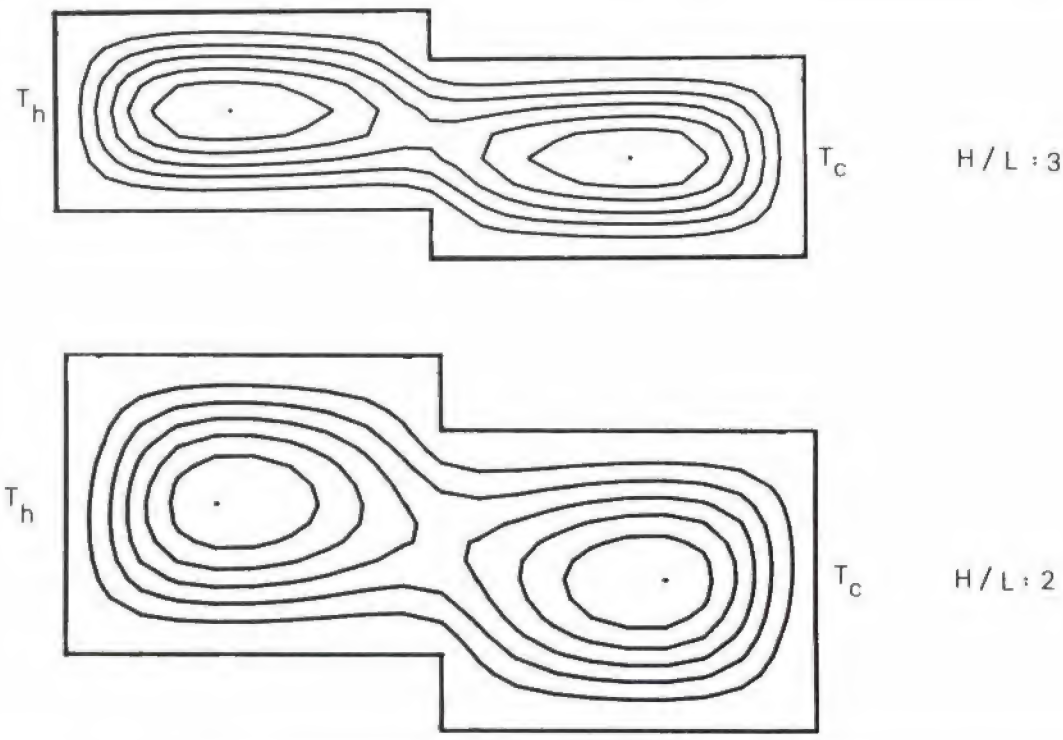


FIG. 4

Table 3 gives the influence of L_1/L in the values of efficiency and thermal rectification indicating their increase with L_1; the heat transfer diminuishes with the increase of L_1.

TABLE 3 — **Effect of L_1/L on η**

L_1/L	Nu (β=90°)	Nu (β=270°)	η
0	3.713	3.713	0
1/5	2.873	2.448	14.8%
1/4	2.694	2.219	17.6%

CONCLUSIONS.

The value of the thermal rectification increases with Raleigh number and dimension L_1. The variation of the thermal rectification with H/L has a maximum, which for $L_1 = L/5$ is located at H/L around 1.5.

REFERENCES

J. M. M. BARATA, D. F. G. DURÃO and A. J. P. S. REIS (1984). Natural convection in cavities (in portuguese). **Boletim de Ciências e Tecnologia.**

W. KOUTSOHERAS and W. W .S. CHARTERS (1977). Natural convection phenomenon in inclined cells with finite side-walls — a numerical solution. **Solar Energy, 19,** 433-438.

J. M. B. LOPES (1981). Numerical solution of natural convection in closed spaces (in portuguese). **CTAMFUTL, IST,** Report.

P. Le QUERE, J. A. C. HUMPHREY and F. S. SHERMAN (1981). Numerical calculation of thermally driven 2-D unsteady laminar flow in cavities of rectangular cross section. **Numerical Heat Transfer, 4,** 249-283.

G. S. SHIRALKAR and C. L. TIEN (1982). A numerical study of the effect of a vertical temperature difference imposed on a horizontal enclosure. **Numerical Heat Transfer, 5,** 185-197.

SOBRE O CONSUMO ENERGÉTICO DOS VEÍCULOS AUTOMÓVEIS (UM COMENTÁRIO)

F. ALMEIDA E CASTRO, IST.

Segundo números divulgados internacionalmente [1], Portugal situa-se na área da OCDE como um dos países mais consumidores de energia nos transportes, relativamente ao seu Produto Interno. Por singular que pareça, estamos neste domínio muito perto do grupo dos mais perdulários (E.U.A., Canadá, Irlanda, Austrália) e a considerável distância do pelotão dos mais eficientes (Escandinávia, Alemanha Federal, Japão); na Europa, além da Irlanda, só a Turquia nos tem ultrapassado nesta corrida para a penúria. Não é uma posição lisongeira, tratando-se do sector mais vulnerável da nossa economia — depende do petróleo em 99% — e contribuindo em forte medida para o nosso endividamento externo.

Ocorrendo que a maior fatia do consumo de carburantes no transporte cabe ao automóvel — em Portugal responde por 85% da energia dispendida na movimentação de pessoas — surpreende que às questões relacionadas com o rendimento energético dos automóveis se conceda, entre nós, bem pouca atenção; tirando as ocasionais referências que surgem na imprensa dita especializada — na sua maioria simples transcrições mais ou menos laudatorias de textos publicitários de origem estrangeira, sem a desejada correlação com a especificidade do caso português — o vazio é regra no que respeita ao conhecimento, difusão e debate sobre as componentes efectivas do problema, em especial por parte de quem (por formação de base) melhor poderia fazê-lo com objectividade.

Vêm estas considerações a propósito da recente publicação numa conhecida revista inglesa de divulgação científica dum texto em que a questão do consumo de combustível nos automóveis é abordada na ótica do utente [2]. Suportando, com algum exagero, a tese de que o factor aerodinâmico não tem a mínima relevância na prática corrente, avança o autor do artigo uma espécie de directiva global para uso dos potenciais interessados; esta contudo, por excessiva simplificação e deficiente enunciado, arrisca-se a confundir mais que a esclarecer.

Parecendo de interesse, pelo que já foi dito, desenvolver este mote com uma preocupação de maior clareza e sem perder de vista as reais perspectivas do País em que vivemos, seguidamente se expõe um comentário (alargado) ao artigo em questão.

Vejam-se portanto os argumentos em que o autor se apoia mais decisivamente:

1.º argumento — «Não se encontra a mínima correlação estatística entre os valores do coeficiente aerodinâmico C_d e os consumos dos carros a 120 Km/h. Foi este, com efeito, o resultado duma análise incidindo sobre uma amostra composta por 15 modelos disponíveis no mercado inglês; todos os carros têm motores de 1600 c.c., os coeficientes C_d respectivos variam entre 0,38 e 0,47 e os consumos vão desde 7,1 até 9,0 litros por 100 quilómetros».

Original recebido para publicação em 21/12/84.

Comentário I — Constatação de facto, com todo o aspecto de irrefutável. Torna-se no entanto útil notar o critério simplista que parece ter presidido à selecção da amostra referida: no elenco dos veículos examinados acham-se certamente diferenças significativas, relativamente a outros factores que não o aerodinâmico, o que é bem capaz de ter ocultado a correlação procurada.

Por outro lado, a simples consideração do consumo sem atender ao seu incremento com a velocidade ($C_{120} - C_{90}$) mais terá contribuido para tal ocultação.

2.º argumento — «No campo do aerodinamismo, o factor realmente representativo não é o coeficiente C_d mas sim o seu produto pela área frontal A do veículo. Nesta base, a correlação encontrada mostra uma significância relativamente fraca: a amostra em questão quando reexaminada sob este novo critério, revela que as diferenças de consumo apenas são explicadas em 45% pelas diferenças no factor $C_d.A$».

Comentário II — De novo matéria de facto, mas desta vez com mais sólido fundamento que a anterior: bem se compreende como a resistência aerodinâmica não pode ser indiferente às dimensões do veículo. Contudo, sem esquecer o que acima foi sugerido quanto aos consumos (incremento mais significativo que o valor absoluto) estranha-se que 45% seja considerado um fraco grau de correlação. Trata-se visivelmente de uma atitude de preconceito que interessa desmontar: na realidade, como os factores intervenientes são 3 ou 4, a conclusão correcta é que o aspecto aerodinâmico bem pode ser considerado como a componente singular predominante — já que, por si só, quase iguala o efeito combinado das restantes.

Adicionalmente, surge aqui uma verificação digna de relevo e que não é sublinhada no texto, a saber: quanto maior fôr A maior importância terá o apuro da forma para reduzir C_d — ou seja, o aspecto forma deve merecer mais atenção nos veículos de maior porte.

Extrapolando, pode até afirmar-se que a pouca atenção concedida a este aspecto na concepção das carroçarias dos autocarros que circulam entre nós constitui grave omissão sob uma óptica de conservação energética [3]. Possível explicação para o facto estará, pelo menos parcialmente, na política de preços praticada em Portugal, privilegiando em excesso o consumo de gasóleo.

3.º argumento — «A resistência aerodinâmica, por ser proporcional ao quadrado da velocidade, só poderá tomar alguma expressão quando se pratiquem consistentemente altas velocidades, o que está longe de ser o caso para a maioria dos automobilistas. A circulação em auto-estrada não atinge sequer 10% da quilometragem total dum condutor britânico médio; nos itinerários comuns, também não abundam as oportunidades de praticar com segurança níveis de velocidade suficientemente elevados.»

«Nesta base e recordando que o limite legal absoluto está fixado, no Reino Unido, em 112 Km/hora (70 milhas/h) verifica-se — comparando de novo os já referidos 15 veículos, mas agora através dos consumos a 90 Km horários — que o aspecto aerodinâmico apenas explica **um terço** das diferenças encontradas. Na prática, atendendo à diversidade de situações que caracterizam o trabalho dum automóvel médio usado por um cidadão comum, pode afirmar-se que duma redução da resistência aerodinâmica em 1% não resulta geralmente uma melhoria de consumo superior a 0,25%.»

Comentário III — Este é de facto o argumento decisivo, porventura mais expressivo ainda no caso português. A referência aos limites legais, por um lado significa que o relevo habitualmente dado ao coeficiente aerodinâmico (e também à velocidade máxima atingível...) traz implícito um convite ao desrespeito pela Lei, que qualquer cidadão consciente deve regeitar; por outro, sugere que os nossos limites não são afinal dos mais restritos, comparados com os que vigoram noutros quadrantes, o que talvez nos possa dissuadir de esperar maior liberalidade neste campo; bem pelo contrário!...

Tal não será, necessariamente, o caso em países menos vulneráveis à factura petrolífera e em que as distâncias predominantes imponham maior valorização do factor tempo nas deslocações.

4.º argumento — «Demonstrada a inutilidade prática do coeficiente aerodinâmico, mais significativo será preocuparmo-nos com o conhecimento de outros factores menos publicitados, nomeadamente o peso, os pneus, a transmissão, a cilindrada do motor e o estilo de condução. Por exemplo, reduzir o peso em 1% pode conduzir a um melhoramento do consumo em cerca de 0,7%».

«Nestas condições, o conselho mais eficaz a transmitir será o de procurar o carro que tenha o motor mais pequeno; menor potência significará menor fluxo de combustível e também veículo mais leve.»

Comentário IV — A conclusão está certa, mas o conselho está impreciso. Há muitos modelos oferecidos no mercado em diferentes versões correspondendo a motores com diferentes cilindradas sendo porém o peso praticamente o mesmo.

Em tais circunstâncias, o melhor consumo (na prática) não corresponde forçosamente à menor cilindrada, embora possa suceder que os consumos convencionais (segundo as normas da «ECE» — Gene-

bra») apontem nesse sentido. A influência dos percursos íngremes e sinuosos, que entre nós abundam, arrastará um apelo mais frequente aos escalões baixos da caixa de velocidades e aí se perderá rendimento pelas maiores perdas mecânicas do motor. Noutro extremo, as cilindradas demasiado avultadas geram igualmente perdas, seja através do convite a fortes acelerações e altas velocidades seja pelo funcionamento a carga parcial nos casos em que se tenha de atender a restrições exógenas (p. ex. na circulação urbana).

Interessante é agora notar, a propósito, que, em número posterior da revista inglesa acima mencionada, dá-se notícia da próxima publicação pela O.C.D.E. dum «relatório especial» dedicado aos problemas do consumo energético dos veículos automóveis e suas perspectivas próximo futuras [4].

Ao que se anuncia, ali serão abordadas algumas questões candentes como a pressão dos pneus, o emprego de materiais plásticos, as transmissões de variação contínua, os computadores de bordo e o rendimento dos motores face às exigências da condução automóvel. Sem esquecer os múltiplos factores exógenos aos veículos que, na condução urbana, se sobrepõem acentuadamente ao efeito das características próprias dos mesmos sobre o seu consumo efectivo.

Um oportuno documento, sem dúvida, que se espera venha a despertar entre os nossos engenheiros um maior interesse pelo problema.

REFERÊNCIAS

[1] NEW ENERGY CONSERVATION TECHNOLOGIES: International Conference, Berlin 1981 (Springer Verlag).

[2] M. HAMER: The drag on fuel efficiency, NEW SCIENTIST, No. 1426 (1984).

[3] F. A. CASTRO: Cadeia produtiva e fluxos energéticos nos transportes terrestres. Publicação n.º 22/83 do C.T.A.M.F.U.T.L. (I.S.T.).

[4] New Report shows the way to fuel efficiency — NEW SCIENTIST, No. 1428 (1984).

OPERADORES ASSOCIÁVEIS À RADIAÇÃO EM MEIOS EM MOVIMENTO

M. JOÃO M. MARTINS

Instituto Superior Técnico (I. S. T.)
Centro de Electrodinâmica (I. S. T.)

RESUMO

Neste artigo ocupamo-nos das equações de onda associáveis à radiação em meios sem perdas, homogéneas em movimento uniforme.

Procura-se reduzir através de transformações adequadas, a equação à forma usual hiperbólica. Para tal definem-se novos operadores e obteve-se uma transformação de coordenadas que oferece interesse pela sua simplicidade formal.

ABSTRACT

In this papel the wave equations that describe radiation from sources in lossless moving media are studied. We introduce new operators and coordinate transformations that reduce the above equations to their usual hyperbolic form.

Considere-se um meio homogéneo, linear sem perdas em movimento uniforme em relação a um referencial S. As equações que regem os campos são as equações de Maxwell.

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \tag{1}$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \tag{2}$$

$$\nabla . D = \rho \tag{3}$$

$$\nabla . B = 0 \tag{4}$$

em que ρ e J são as densidades de carga e corrente.

Devido ao meio estar em movimento as relações constitutivas são as obtidas por Tai (1964)

$$\overline{D} = \varepsilon \bar{\bar{\alpha}} . E + \Omega \times H \tag{5}$$

$$B = \mu' \bar{\bar{\alpha}} . H - \Omega \times E \tag{6}$$

em que $\bar{\bar{\alpha}}$ é a diádica

$$\bar{\bar{\alpha}} = \begin{bmatrix} a & o & o \\ o & a & o \\ o & o & 1 \end{bmatrix} \tag{7}$$

$$a = \frac{1-\beta^2}{1-n^2\beta^2} \tag{8}$$

$$n^2 = \mu\varepsilon/\mu_o\varepsilon_o \tag{9}$$

$$\Omega = \frac{\beta}{c}\frac{(n^2-1)}{1-n^2\beta^2} \tag{10}$$

$$\beta = \frac{v}{c} \tag{11}$$

original recebido para publicação em 20/1/85

Supomos que $v = \overline{ve_z}$ e que $n\beta < 1$.

Estas relações constitutivas são equivalentes às obtidas por Minkowski.

Substituindo-se (5) e (6) em (1) a (4) obtém-se

$$\nabla_m \times E = -\mu' \frac{\partial H_m}{\partial t} \tag{12}$$

$$\nabla_m \times H = J + \varepsilon' \frac{\partial E_m}{\partial t} \tag{13}$$

$$\nabla_m . \varepsilon' E_m = \rho_m \tag{14}$$

$$\nabla_m . \mu' H_m = 0 \tag{15}$$

em que

$$\nabla_m = \left(\nabla - \frac{\Omega}{t} \frac{\partial}{\partial t} \right) \tag{16}$$

$$E_m = \bar{\bar{\alpha}} . E \tag{17}$$

$$H_m = \bar{\bar{\alpha}} . H \tag{18}$$

$$\rho_m = \rho + \Omega . J \tag{19}$$

A equação (15) sugere-nos a possibilidade de escrever

$$\mu' H_m = \nabla_m \times A \tag{20}$$

em que A seria um potencial vector que verifica $\nabla_m . \mu' H_m = 0$. Na realidade prova-se que assim é.

Por substituição de (20) em (12) obtém-se

$$E = -V_m \Phi - \frac{\partial A}{\partial t} \tag{21}$$

uma vez que se prova também que $\nabla_m \times \left[E + \frac{\partial A}{\partial t} \right] = 0$

$$\text{implica } -V_m \Phi = E + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Esta relação é análoga à que se obtém para o operador usual.

Recorrendo a (20) e (21) obtém-se de (13) e (14)

$$\nabla_m \times \left[\bar{\bar{\alpha}}^{-1} . \nabla_m \times A \right] = -\varepsilon' \mu' \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\bar{\bar{\alpha}} \cdot A) - \varepsilon' \mu' \bar{\bar{\alpha}} \cdot \nabla_m \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \mu' J \tag{22}$$

em que

$$\bar{\bar{\alpha}}^{-1} = \begin{bmatrix} 1/a & o & o \\ o & 1/a & o \\ o & o & 1 \end{bmatrix} \tag{23}$$

e existe sempre para $n\beta \neq 1$

e

$$(\nabla_m . \bar{\bar{\alpha}} . \nabla_m) \Phi + \nabla_m \bar{\bar{\alpha}} . \frac{A\partial}{\partial t} = \frac{-\rho_m}{\varepsilon'} \tag{24}$$

Atendendo à seguinte identidade (Tai)

$$\nabla . \times \left(\bar{\bar{\alpha}}^{-1} . (\nabla \times A) = \frac{1}{a} \left[\bar{\bar{\alpha}} . \nabla \right) (\nabla . A) - \nabla . \bar{\bar{\alpha}} . \nabla) A \right] \tag{25}$$

que se verifica igualmente para o operador ∇_m e usando

$$\nabla_m . A = -\varepsilon' \mu' a^2 \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

as equações (22) e (24) tomam a forma

$$(\nabla_m . \bar{\bar{\alpha}} . \nabla_m) \Phi - \varepsilon' \mu' a^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -\frac{Pm}{\varepsilon'} \tag{26}$$

$$(\nabla_m . \bar{\bar{\alpha}} . \nabla_m) A - \varepsilon' \mu' a^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\bar{\bar{\alpha}} . A) = -\mu' a^2 J \tag{27}$$

Considerando fontes que se movem segundo z, o potencial vector A tem apenas uma componente A_z e a equação (27) reduz-se a uma equação escalar.

As equações (26) e (27) revestem então a forma

$$(\nabla . \bar{\bar{\alpha}} . \nabla) \Phi - 2\Omega . \nabla \frac{\partial \Phi}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{n^2 - \beta^2}{(1 - n^2 \beta^2)} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -\frac{a\rho}{\varepsilon'} \tag{28}$$

$$(\nabla . \alpha . \nabla) A - 2\Omega . \nabla \frac{\partial A}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{(n^2 - \beta^2}{(1 - n^2 \beta^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -\mu' a^2 J \tag{29}$$

em que se substitui

$$\rho_m = \rho + \Omega \cdot J = a\rho \qquad \text{para } J = J_z e_z \tag{30}$$

Podemos pois definir um novo operador

$$\Box_m = \left[\nabla.\bar{\bar{\alpha}}.\nabla - 2\Omega.\frac{\nabla\partial}{\partial t} - \frac{1}{c^2}\frac{n^2-\beta^2}{1-n^2\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \quad (31)$$

Pelo que (28) e (29) revestem a forma

$$\Box_m.\phi = -\frac{\rho a}{\varepsilon'}$$

$$\Box_m.A = -\mu' a^2 J$$

introduzindo a transformação

$$x' = \sqrt{a}x \quad y' = \sqrt{a}y \quad z' = z$$
$$t' = t - \Omega.r$$

podemos exprimir os operadores na forma usual:

$$\bar{\bar{\alpha}}.\left(\nabla - \Omega\frac{\partial}{\partial t}\right) = \nabla'$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'}$$

obtendo-se a equação hiperbólica corrente.

$$\nabla'^2 - a^2\frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t'^2}\Bigg\}\begin{matrix} A \\ \phi \end{matrix} = \begin{cases} -\mu' a^2 J \\ -\rho\dfrac{a}{\varepsilon'} \end{cases}$$

Atendendo à métrica desta transformação

$$g_{22} = -\frac{1}{a} \qquad g_{34} = g_{43} = -\Omega c$$

$$g_{11} = -\frac{1}{a}$$

$$g_{33} = -(1 - c^2\Omega^2)$$

$$g_{44} = 1$$

e admitindo a completa covariância das equações de Maxwell sob esta transformação é-se conduzido à seguinte transformação para os campos

$$E' = \bar{\bar{\alpha}}.(E + c\Omega \times B)$$

$$B' = a^{\overset{2=-1}{\alpha}}.B$$

$$D' = \bar{\bar{\alpha}}.\left(D + \frac{\Omega}{cz} \times H\right)$$

$$H' = a^{\overset{2=-1}{\alpha}}.H$$

BIBLIOGRAFIA

M. ABREU FARO — Ondas e Meios Materiais, Técnica AEIST, 1979.

C. MÖLLER — The Theory of Relativity, Claredon Press, 1972.

C. T. TAI — Proc. IEEE 52, 307 (1964).

VARIAÇÃO DE ENTROPIA E REVERSIBILIDADE

RODRIGO DE ABREU *

SUMÁRIO

O «Segundo Princípio» da termodinâmica é construpdo a partir da verificação de que o aumento de energia dum sistema para um dado valor das variáveis de deformação aumenta a força que o sistema exerce no exterior. Assim sendo o Segundo Princípio afirma-se na existência duma relação entre a energia, entropia e variáveis de deformação, relação que não se postula mas que decorre daquela verificação. Desta forma o «Segundo Princípio» constrói-se com independência dos chamados Princípios «Zero» e «Primeiro».

SUMMARY

The «Second Principle» of Thermodynamics is built upon the verification that the increase of energy in a system for a given value of the deformation variables increases the force exerted by the system on the outside. This being the case, the Second Principle is affirmed in the existence of a relation between energy, entropy and deformation variables, a relation which is not postullated but assumed on the basis of the above verification. In this way the Second Principle is established independently of the so called Zero and First Principles.

* Instituto Superior Técnico, da UTL e Centro de Electrodinâmica, do INIC
original recebido para publicação em 7/6/85

Introdução

É bem conhecida a dificuldade associada aos conceitos de entropia e de reversibilidade. Ainda hoje diversos trabalhos têm neste domínio procurado evitar contradições, esclarecer conceitos e apurar destes quais os essenciais [1, ..., 20].

Neste primeiro artigo o conceito de entropia surge intimamente ligado à conservação da energia, através dum sistema finito que não mais pode regressar ao estado inicial. Isto é a irreversibilidade. No entanto a transformação reversível surge com facilidade como a transformação limite em que a entropia não varia. Nesta fase da exposição diríamos que a reversibilidade ou não reversibilidade está ligada à variação de entropia.

A generalização para situações mais complexas é imediata mas neste artigo aflora-se o fundamental.

O sistema finito que vamos considerar é um gás que por simplicidade e para salientar o essencial vamos admitir constituído por partículas sem interacção e cujo número se mantém; admitiremos também que nestas condições a pressão do gás aumenta com o aumento de energia para um dado volume.

Admitamos o gás contido num recipiente cujas paredes não intervém energeticamente no processo a não ser por se deslocar um êmbolo que se encontra num dos topos e de massa m_e.

O gás ocupa inicialmente o volume V_i à pressoã Pi.

A pressão Pi é igual à pressão exercida pelo êmbolo e resulta tão somente do facto da massa m_e

estar num campo gravitacional de aceleração g (constante). O êmbolo está a uma altura h_i (Fig. 1).

A energia inicial do gás é E_i e admitiremos por simplicidade e sem perda de generalidade que esta é só a cinética: admitiu-se que não havia interacção e desprezou-se também a energia associada à existência dum campo gravitacional.

Coloquemos uma massa m_1 sobre o êmbolo. O sistema evolui e o volume final de equilíbrio é V_1 e a energia do gás é E_1. Um modo de o fazer é suspender m_1 em contacto e sem pressão por um fio que se corta num dado instante.

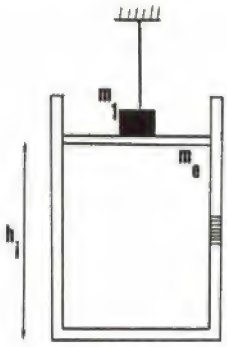


FIG. 1

Admitamos que providencialmente existe uma janela J à altura h_1. Se assim retirarmos a massa m_1 à altura h_1 (Fig. 1, 2 e 3) o destacável dá lugar à massa m_1 que se move a altura constante, sem atrito, e o êmbolo irá subir para uma altura h'_f que se demonstrará que não é igual a h_i, embora haja a tentação de admitir que é h_i (Ver Apêndice).

De facto:

$$E'_f = E_i + m_1 g (h_i - h_1) - m_e g (h'_f - h_i)$$

Se admitirmos que $h'_f = h_i$ e dado $p'_f = p_i$ ter-se-ia que $E'_f = E_i$ o que é absurdo.

É evidente que dado $E'_f > E_i$, $h'_f > h_i$. Isto porque se admitiu que a pressão para um mesmo volume aumenta com a energia (Fig. 3).

FIG. 2

Coloquemos à altura h'_f a massa m' tal que o volume final de equilíbrio, após se ter cortado o fio de suspensão, seja V_i.

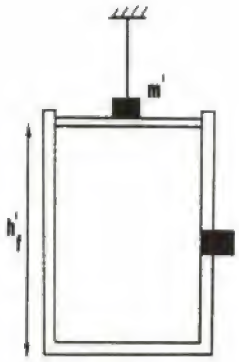


FIG. 3

A energia final E_f será

$$E_f = E_i + m_1 g (h_i - h_1) + m' g (h'_f - h_i)$$

Tem-se, portanto, que E_f contém a mais que E_i, ΔE e $\Delta E'$

$$\Delta E = m_1 g (h_i - h_1)$$

e

$$\Delta E' = m' g (h'_f - h_i)$$

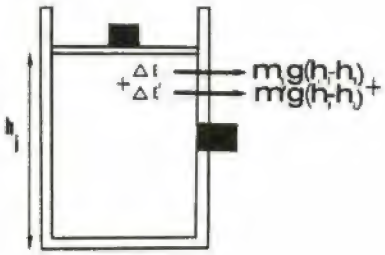


FIG. 4

É evidente que sem intervenção dum agente externo as massas m_1 e m' não podem regressar às alturas iniciais h_i e h'_f respectivamente (Fig. 4) e tão pouco o gás pode regressar à energia E_i.

1 — Temos, portanto, que a energia do gás não pode ser função apenas do volume.

$$E \neq E (V)$$

2 — Verificou-se, também, que não é possível fazer regressar o gás ao estado inicial sem intervenção duma acção exterior. Portanto a transformação é irreversível e quando o gás regressar ao volume inicial tem uma energia final maior do que a inicial ($E_f > E_i$).

3 — Se a massa m_1 tender para zero, $E_f \to E_i$. Nesta base uma transformação reversível pode conceber-se através do acréscimo de massas infinitesimais. Para estas transformações quando o gás regressar ao volume inicial a Energia regressa ao valor inicial. (É generalizada a confusão entre transformação rever-

sível e quase-estática [1, 2, 3, 6, 9, 11, 14, 18, 19, 20]. Tal confusão leva a contradições que só desaparecem após a revisão conceptual que passa por este esclarecimento [1, 19].

Introdução da variável Entropia

Dado o anteriormente verificado conclui-se que o parâmetro V não é um parâmetro suficiente para descrever o estado energético. São necessários outros. Admitamos que é necessário apenas um. E esse é a entropia. Que deste modo e nesta acepção se introduz aqui. (Admitir a existência dum só parâmetro é equivalente à verificação experimental de serem necessárias duas variáveis para caracterizar o estado do sistema).

4 — As transformações reversíveis são tais que

$\Delta S = 0$ o que é consistente com 3.

5 — Para as transformações irreversíveis arbitra-se $\Delta S > 0$ para $E(S+\Delta S, V) > E(S, V)$ o que é consistente com 2. Feita esta última arbitrariedade é possível afirmar que numa transformação irreversível a entropia aumenta.

Generalização para um sistema «infinito»

Consideremos o elevador representado na Fig. 5.

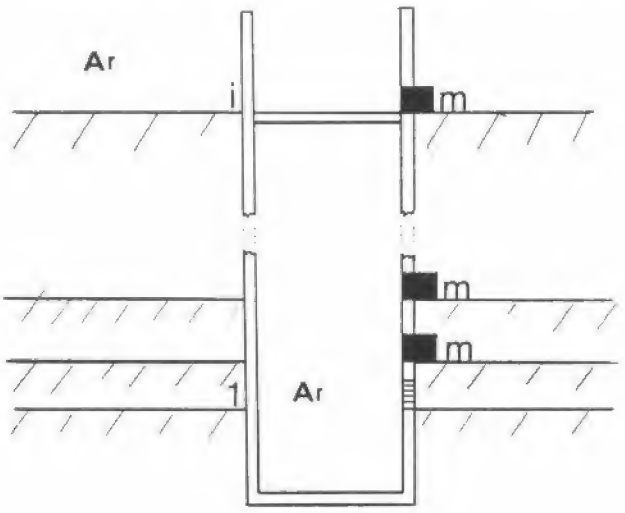


FIG. 5

Acrescentada a massa m no andar i o elevador desce para o andar (i−1). Quando atingir o andar 1, através do acréscimo sucessivo de diversas massas m, introduz-se na gaveta vazia do andar 1 (Fig. 5) uma das massas m e sobe-se para o 2.º andar. Tal é possível, sem haver incompatibilidade com a análise feita num sistema finito, dado estarmos a considerar que o sistema tem dimensões tais que as variáveis macroscópicas por unidade de volume não sofrem alteração significativa para valores da energia introduzida no sistema inferior a um dado valor; deste modo a descida da massa m de i para 1 não impede o regresso do elevador ao 2.º andar, após se ter retirado m em 1.

Quando o elevador regressar ao andar i, através de operações sucessivas idênticas à anterior, o resultado final equivale à descida da massa m de i para 1 [17], dado todas as gavetas ficarem preenchidas excepto a do andar i. O sistema tem, portanto uma energia maior do que a inicial. Como não é possível, sem intervenção duma acção exterior, fazer com que o sistema regresse à energia inicial, nem tão pouco fazer com que a massa m regresse ao andar 1 ou ainda as duas coisas, o elevador não funciona. (Uma forma de aparentemente recuperar as condições iniciais, mas por isso inútil, é descer as escadas e ir buscar a massa m!).

Conclusão

Mostrou-se neste trabalho que se considerarmos um sistema de energia E e de variável de deformação V na presença dum campo gravitacional g, de tal modo que a descida duma massa m devido a g tenha uma variação de energia potencial gravitacional simétrica da que corresponde à subida de m da mesma altura, (não existência de irreversibilidade associada à posição de m no campo), então a energia do sistema não pode ser função apenas de V. Demonstrou-se esta afirmação para sistemas que em pontos de equilíbrio exerçam uma força crescente com a energia para um dado V. Isto é óbvio no modelo utilizado recorrendo a conceitos ligados a experiências elementares. Esta constatação permite, rapidamente, atingir o resultado de que a energia não é só função do volume. Se considerarmos transformações quaisquer que regressem à configuração inicial, a energia final é maior do que a inicial [2]. Dito doutra forma a transformação é irreversível e $E(S+\Delta S, V) > E(S, V)$ sendo S a entropia e podendo arbitrar-se $\Delta S > 0$.

Ao se admitir a relação anterior entre a força e a energia concebe-se a transformação reversível como a que se realiza ao longo de pontos de equilíbrio muito próximos (quase-estática) de tal forma que o sistema possa regressar ao estado inicial. Para tal o sistema refere-se à parte do universo para a qual é definida a entropia (o exterior é reversível — conceito de trabalho associado à subida ou descida de pesos) e a transformação reversível é a de variação de entropia nula. O 2.º Princípio surge assim da

relação entre a força e a energia e este é o resultado fundamental deste trabalho.

Não se confunde reversibilidade com transformação quase-estática nem se introduzem termos como adiabático e dissipativo conseguindo-se uma formulação directa em termos da variável entropia [2, 18].

Identificados que sejam os termos calor e energia interna [1], para uma mesma configuração a mais calor corresponde mais entropia, o que dito desta maneira torna evidente a impossibilidade da transformação do calor em trabalho regressado que seja o sistema à configuração inicial. Tal não impede a transformação do calor em trabalho se a variável de deformação variar e implica que o trabalho se transforma em calor se a variável de deformação for a mesma. Na linguagem da entropia (e feita a arbitrariedade

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_v > 0$$

estas últimas afirmações correspondem a que a entropia dum sistema não pode diminuir. Isto é a irreversibilidade. E nesta óptica e adquiridos desta forma os conceitos facilmente se compreendem algumas das dificuldades e contradições exstentes neste domínio da física (*) nomeadamente na formulação das transformações relativistas das grandezas da termodinâmica [1], bem assim se adquire uma linguagem adequada que permite facilmente compreender algumas das formulações que ultimamente têm aumentado de importância por causa da necessidade de optimizar o aproveitamento da energia [20]. Esta adequação deve-se ao facto de se conseguir interpretar duma forma muito directa o segundo Princípio da Termodinâmica, evitando-se os conflitos que a formulação de Clausius originou e que infelizmente tem sido recuperada nas formulações tipo-Caratheodory [1, 11]. Estas últimas afirmações procuram encaminhar os estudiosos desta matéria no sentido do fundamental, eliminando-se as contradições e dificuldades de abordagem conducentes a falsas interpretações e a questões sem sentido físico [1].

(*)«A study of the most general conditions under wich heat flow and work have meaning would doubtless be of great interest and so for as I am aware has never been attempted». — P. W. Bridgman, The Nature of Thermodynamics (Harper and Broth, New York, 1961).

Apêndice

Admitamos que $h'_f < h_i$. Então existirá uma dada massa que se pode retirar a m_e e que leva o êmbolo a subir até h_i. A energia seria E'_f

$$E'_f = E_i + m_1 g(h_i - h_1) + m_e g(h_i - h'_f)$$

$$E_f = E_i + m_i g(h_i - h_1) + m_e g(h_i - h'_f) - m'_e g(h_i - h'_f)$$

$$m'_e = m_e - |\Delta m|$$

Como $m'_e < m_e$

$$E_f = E_i + m_1 g(h_i - h_1) + A$$

$$A > 0$$

Logo

$$E_f > E_i$$

e

$$P_f < P_i \text{ para um mesmo } V$$

O que é absurdo, dado se ter admitido que para um mesmo V se $E_f > E_i$, $P_f > P_i$.

BIBLIOGRAFIA

[1] ABREU, RODRIGO DE. Contribuição para o esclarecimento de alguns problemas fundamentais associados aos primeiro e segundo princípios da termodinâmica — transformações relativistas das grandezas da termodinâmica, Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa (1983). (não publicado).

[2] PAU-CHANG LU. Didactic remarks on the Sears-Kestin statement of the second law of thermodynamics, Am. J. Phys., 50 (3), March 1982.

[3] KEITH ANDREW. Entropy, Am. J. Phys., 52 (6), June 1984.

[4] WILLIAM G. HOOVER and BILL MORAN. Pressure-volume work exercises illustrating the first and second laws, Am. J. Phys., 47 (10), Oct. 1979.

[5] P. A. SMITH. The first lecture on entropy, Am. J. Phys., 51 (11), November 1983.

[6] M. G. CALKIN and D. KIANG. Entropy change and reversibility, Am. J. Phys., 51 (1), Jan. 1983.

[7] S. G. CANAGARATNA. Critique of the treatment of work, Am. J. Phys., 46 (12), Dec. 1978.

[8] BRUCE ARNE SCHERWOOD. Work and heat transfer in the presence of sliding friction, Am. J. Phys., 52 (11), November 1984.

[9] DANIEL KIVELSON and IRWIN OPPENHEIM. Work in Irreversible Expansions, Journal of Chemical Education, 43 (5), May 1966.

[10] JOSEPH DE HEER. Some comments on the «axiomatic» formulation o fthe first law of thermodynamics,

Am. J. Phys., 45 (12), December 1977.
[11] P. T. LANDSBERG. The Born Centenary: Remarks about classical thermodinamics, Am. J. Phys., 51 (9), September 1983.
[12] P. J. WALSH. Termodinamic laws of neutrino and photon emission, Am. J. Phys., 48 (8), Aug. 1980.
[13] BARRY R. PARKER and ROBERT J. McLEOD. Black hole thermodynamics in an undergraduate thermodynamics course, Am. J. Phys., 48 (12), Dec. 1980.
[14] V. K. GUPTA, GAURI SHANKER and N. K. SHARMA. Reversibility and step processes: An experiment for the undergraduate laboratory, Am. J. Phy., 52 (10), October 1984.
[15] GABRIEL LAUFER. Work and heat in the light of (thermal and laser) light, Am. J. Phys., 51 (1), Jan. 1983.
[16] P. T. LANDSBERG. Thought experiment to determine the special relativistic temperature transformation, Physical Review Letters, 1980.
[17] FYENMAN, LEIGHTON, SANDS. Lectures on Physics, Vol. I, 4-2, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1966.
[18] F. REIF. Fundamental of statistical and thermal Physics, Mac Graw-Hill, 1965.
[19] ALLIS and HERLIN. Thermodynamics and Statistical Mechanics, Mac Graw-Hill, 1952.
[20] AHERN, J. E. The exergy method of energy systems analysis Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York 1980.

anuncie na técnica

Com uma tiragem de 5 000 exemplares e uma difusão à escala nacional e internacional a "TÉCNICA" abarca nos seus leitores quadros científicos e técnicos das mais variadas empresas, bem como grande número de professores e estudantes universitários.
Face a isto, poderemos concluir que se a "TÉCNICA" merece o apoio de todos os que de algum modo se encontram ligados à Engenharia — Escolas, Institutos de Investigação e Empresas — ela é, para além de um veículo da investigação teórica e experimental, um veículo por excelência de produtos e serviços, em suma, das actividas da vossa empresa.
Através da inserção de publicidade da vossa empresa na revista "TÉCNICA" está apoiando esta publicação e comunicando com um universo de potenciais interessados nas vossas actividades.

ANUNCIE NA "TÉCNICA", CONTACTE-NOS:
Técnica • aeist
Av. Rovisco Pais — 1000 LISBOA — Tels. 88 10 18 / 89 75 15

ISSN 0040-1714